This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

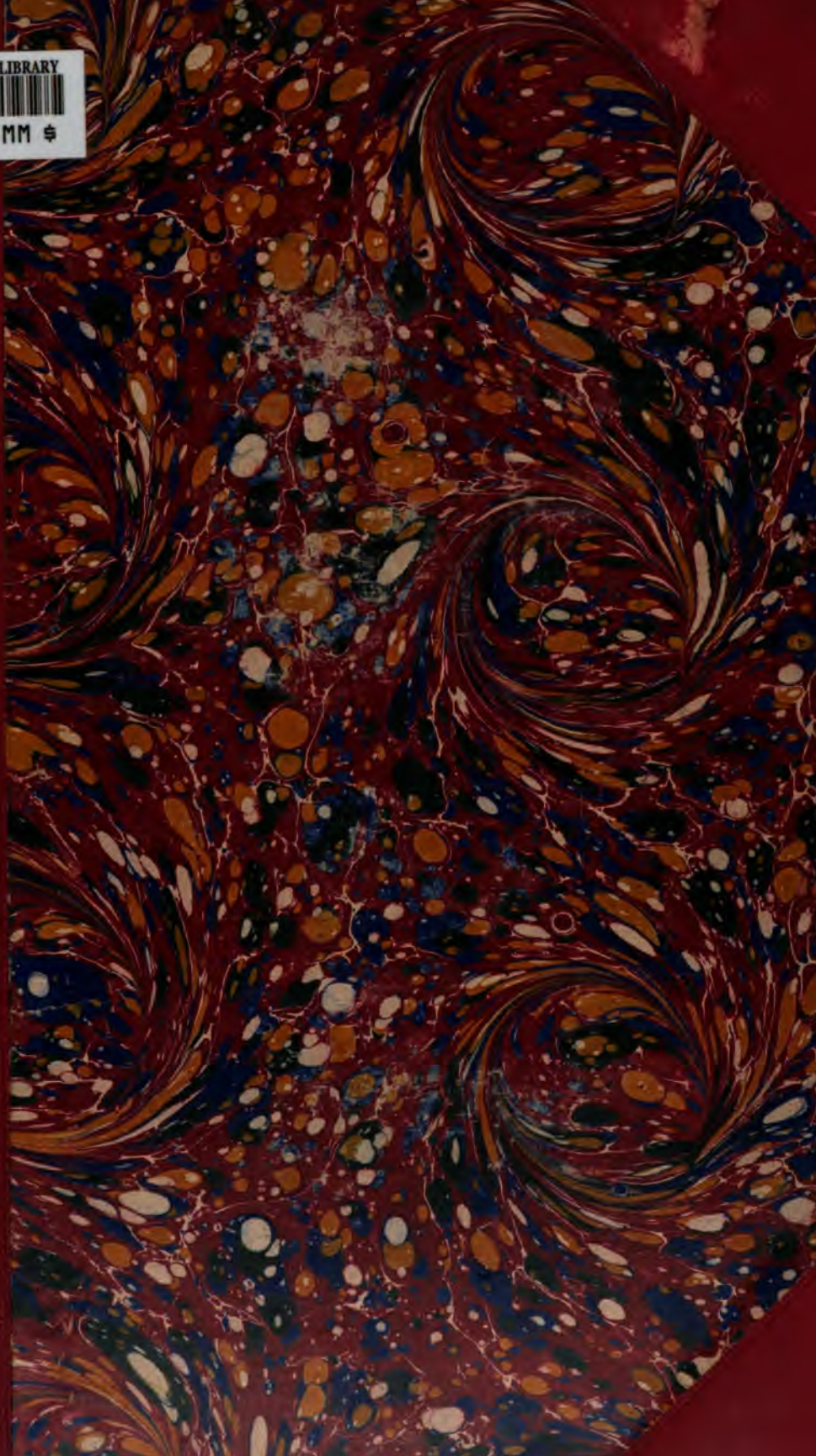
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

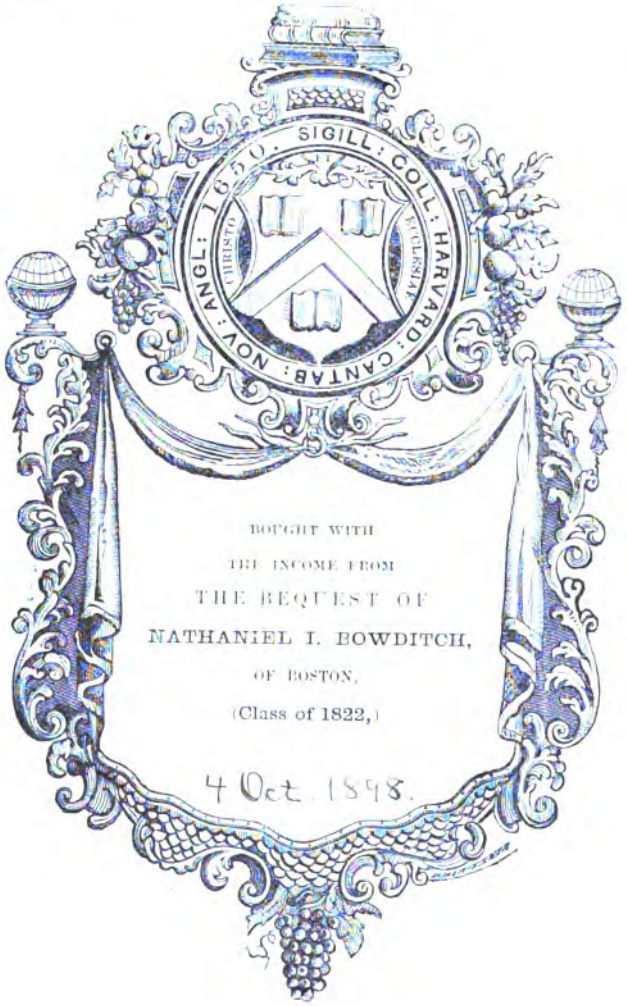
Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

WIDENER LIBRARY
HX GFMM $



Sa 1255.175



BOUGHT WITH
THE INCOME FROM
THE BEQUEST OF
NATHANIEL I. BOWDITCH,
OF BOSTON,
(Class of 1822,)

4 Oct. 1898.

SCIENCE CENTER LIBRARY

Jahrbuch der Elektrochemie.

Berichte

über die

Fortschritte des Jahres 1897.

Unter Mitwirkung der Herren Prof. Dr. Elbs-Giessen,
Prof. Dr. F. W. Küster-Breslau und Dr. H. Danneel-Göttingen

herausgegeben

von

Dr. W. Nernst,

o. Professor an der Universität Göttingen,
Director des Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie,

und

Dr. W. Borchers,

Professor und Dozent für Metallhüttenkunde an der technischen Hochschule Aachen.

IV. Jahrgang.

Halle a. S.
Verlag von Wilhelm Knapp.
1898.

Sci 1285.175

(c VII .31)

HARVARD COLLEGE
OCT 4 1898
LIBRARY.

Bowditch fund.
(4)

Vorwort.

Eine Reihe von Hindernissen hat die Ausgabe des diesjährigen Berichtes leider ungewöhnlich lange verzögert. Wir hoffen aber, unsre Fachgenossen für die Wartezeit dadurch ein wenig entschädigen zu können, dass wir dem vorliegenden Berichte eine Fülle von Material beifügten, über welches im Laufe des verflossenen Jahres in der zugänglicheren Fachlitteratur keine Nachrichten enthalten waren. Der IV. Band des Jahrbuches ist also mehr als die früheren Bände als eine Ergänzung der bestehenden Fachzeitschriften anzusehen, ohne dass wir aber im Uebrigen von den anfangs festgelegten, und von der Mehrzahl unsrer Fachgenossen gebilligten Grundsätzen der Bearbeitung abgewichen wären.

Als neuer Mitarbeiter wurde für den wissenschaftlichen Theil Herr Dr. Danneel, Assistent am Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie zu Göttingen, gewonnen.

Wir übergeben nun auch diesen Band der Oeffentlichkeit unter Wiederholung der dringenden Bitte an unsre Fachgenossen, uns in der erfolgreichen Weiterführung dieser Berichte, wie bisher, so auch in Zukunft durch Rathschläge und Mittheilungen, sowie durch Zusendung von Abdrücken oder Quellenangaben ihrer Veröffentlichungen freundlichst zu unterstützen.

Die Herausgeber

Nernst. Borchers.

Inhaltsverzeichniss.

I.
Wissenschaftliche Elektrochemie.

	Seite
Allgemeines	3—26
Unterricht	3
Theorien	5
Vorlesungsversuche	7
Apparate und Methoden	13
Leitfähigkeit und Dissociation	26
Elektrische Energie	58
Polarisation und Elektrolyse	76
Dielektrische Leitfähigkeit	95
Verschiedenes	111
(Bis hierher bearbeitet von Dr. H. Danneel.)	
Elektroanalyse, bearbeitet von Prof. Dr. F. W. Küster	124

II.
Angewandte Elektrochemie.

Erzeugung elektrischer Energie	141—235
Elektrische Energie aus chemischer Energie	141
Akkumulatoren	189
Andere Energiequellen	232
(Bearbeitet von Prof. Dr. K. Elbs.)	
Elektromagnetische Aufbereitung	235
Elektrothermische Apparate und Verfahren	244—264
Widerstandserhitzung	244
Lichtbogenerhitzung	251
Metalloide	264
Metalle	268
A. Specielle Metallurgie	268—308
Alkalimetalle	268
Erdalkalimetalle	269
Strontium	269
Magnesium	269
Beryllium	270

Seite

Erdmetalle 270
Aluminium 270
Erzmetalle 275
Kupfer 275
Silber und Gold 281
Zink 286
Zinn 296
Blei 297
Thallium 297
Wismuth 297
Antimon 298
Chrom 299
Molybdän 299
Vanadin 300
Eisen 300
Nickel 300
B. Untersuchungen und Vorschläge allgemeinerer Verwendbarkeit . 308
C. Metallbearbeitung, Galvanoplastik und Galvanostegie 319
Anorganische Verbindungen 323
Einfachere Verbindungen . . . . . 323—328
Hydride 323
Oxyde 325
Carbide 327
Säuren und Salze 338
Alkali und Chlor 342
(S. 235—347 bearbeitet von Prof. Dr. W. Borchers.)
Organische Verbindungen, bearbeitet von Prof. Dr. K. Elbs . . 347
Bleichen und Desinfiziren, bearbeitet von Prof. Dr. W. Borchers 376
Apparate, bearbeitet von Prof. Dr. W. Borchers 318
Neue Veröffentlichungen 382
Alphabetisches Register 389

I.

Wissenschaftlicher Theil.

Allgemeines.

Unterricht.

Der ungeheure Aufschwung, den die Elektrochemie, sowohl in Bezug auf ihre wissenschaftliche Durchbildung, als besonders auf ihre Anwendung in der Technik von Jahr zu Jahr geradezu in geometrischer Progression nimmt, hat das Bedürfniss nach besonderen, dieser Disciplin gewidmeten Instituten immer mehr gesteigert, und diesem Bedürfniss wird von verschiedenen Regierungen bereitwilligst Folge gegeben. In Karlsruhe[1] entstand ein Neubau, der der Elektrotechnik gemidmet ist, in München[2] an der kgl. bayerischen Hochschule ein Laboratorium für Elektrochemie und in Leipzig wurde im Berichtsjahre das neue Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie an der Universität vollendet; eine Festschrift,[3] von dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Ostwald bei Gelegenheit der Einweihung des Instituts im Januar 1898 verfasst, enthält eine eingehende Beschreibung.

Die von vielen, besonders von technischen Seiten angestrebte Einführung eines Staatsexamens für Chemiker ist auf der Versammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft in München am 22. Juni 1897 Gegenstand einer eingehenden und für die betreffende Frage äusserst wichtigen Debatte gewesen, die sich an einen Vortrag von W. Ostwald „Ueber wissenschaftliche und technische Bildung“[4] anschloss. Herr Prof. Ostwald betonte, dass gerade der Mangel eines vorgeschriebenen Systems in Deutschland und die Freiheit der wissenschaftlichen Ausbildung der Studirenden das Geheimniss der Erfolge und der Hegemonie bilden, die Deutschland auf dem Gebiete der wissenschaftlichen und in Folge dessen auch der technischen Chemie errungen hat; und dass die Einführung eines Staatsexamens ein nur auf das Examen gerichtetes und dadurch

1) Kurze Beschreibung s. Zeitschr. f. Elektroch. **3.** 393.
2) Ausführliche Beschreibung, ib. **4.** 74—79.
3) Verlag von W. Engelmann, Leipzig.
4) Zeitschr. f. Elektroch. **4.** 5.

leichter der Gefahr der Verflachung ausgesetztes Studium im Gefolge haben, also ehe einen Rückschritt als einen Fortschritt bedeuten würde. — An der Debatte betheiligten sich besonders Dr. Boettinger-Elberfeld für, Prof. v. Baeyer-München und Prof. V. Meyer-Heidelberg gegen die Einführung des Examens. Ein Antrag auf Einführung des Examens wurde mit grosser Majorität von der Versammlung abgelehnt.

Den gewaltigen Fortschritten der Elektrochemie entsprechen eine grosse Anzahl von Büchern, die die wissenschaftliche Elektrochemie behandeln. Im Allgemeinen sei auf die Zusammenstellung am Schlusse dieses Jahrbuches verwiesen; hier seien erwähnt: Ostwald, Verwandtschaftslehre,[1] zweiter Band der allgemeinen Chemie, II. Lieferung, enthaltend chemische Kinetik und chemisches Gleichgewicht. Classen,[2] Quantitative Analyse durch Elektrolyse, vierte, um die Beschreibung des Aachener Instituts vergrösserte, um den speziellen Theil, der die Behandlung von Legierungen und Erzen enthielt, leider verkleinerte Auflage des bekannten und weit verbreiteten Buches; ferner Neumann, Theorie und Praxis der analytischen Elektrolyse der Metalle (vergl. S. 73); W. Löb, Grundzüge der Elektrochemie,[3] ein kleines Büchlein (nur 140 Seiten), in dem der Verfasser eine ausserordentliche Fülle von Material (die wichtigsten Messmethoden, Theorie der Lösungen, Theorie der galvanischen Stromerzeugung, Anwendung der Elektrolyse u. s. w.) trotz der gedrängten Darstellung in sehr anschaulicher Weise zusammenzutragen verstanden hat. Erwähnt sei noch E. Cohn, Elektrische Ströme,[4] 10 Vorträge über die physikalischen Grundlagen der Starkstromtechnik; das Büchlein, das vom rein thermodynamischen Standpunkt aus die Grundgesetze der Stromlehre entwickelt, kann Laien (und auch Nichtlaien, besonders Studirenden) warm empfohlen werden.

Aus dem Berichtsjahre liegen eine Reihe dankenswerther Zusammenfassungen wissenschaftlichen und technischen Inhalts vor. Dieselben sind aus dem Grunde besonders werthvoll, weil sie allen, die aus Zeitmangel oder weil ihnen die Zeitschriften schwer zugänglich sind, die Einzelarbeiten nicht studiren können, die Fortschritte unserer Wissenschaft zu verfolgen gestatten; doch sollten sie nur von berufener Seite verfasst werden, was leider nicht immer der Fall ist. — Wir können hier nicht alle erschienenen Arbeiten der

1) Verlag von W. Engelmann. Leipzig 1897.
2) Verlag von J. Springer. Berlin.
3) Verlag von J. J. Weber, Leipzig.
4) Verlag von S. Hirzel, Leipzig.

Art erwähnen, weil sie zu zahlreich sind und meistens nichts Neues bringen. Erwähnt sei eine kurze Arbeit von K. Elbs,[1] „Ueber die Beziehungen der Elektrochemie zur organischen Chemie", Darstellung organischer Körper, besonders höhermolekularer aus solchen von geringerem Kohlenstoffgehalt durch Elektrolyse, und die Wirkungen des bei der Elektrolyse nascirenden H und O als Reduktions- resp. Oxydationsmittel. — W. Nernst[2] referirte vor der deutschen chemischen Gesellschaft „Ueber die elektrolytische Zersetzung wässeriger Lösungen". Das Referat behandelt zunächst den gegenwärtigen Stand der Frage nach dem chemischen Mechanismus der elektrolytischen Zersetzung wässeriger Lösungen an der Hand der Dissociationstheorie und der osmotischen Theorie der galvanischen Stromerzeugung, sodann eine spezielle Besprechung von Zersetzungsspannungen, auf die, da sie viel Neues bietet, später zurückgekommen werden soll. — Die kapillarelektrischen Erscheinungen bespricht H. Luggin[3] in einem Experimentalvortrag, der durch mehrere hübsche Versuche die elektrokapillaren Thatsachen demonstrirt, und eine Uebersicht über die Entwicklung unserer theoretischen Anschauungen giebt bis zu der heutzutage wohl verbreitetsten Annahme, dass die kapillaren Erscheinungen lediglich mit Hülfe der osmotischen Theorie der Stromerzeugung zu erklären sind. — Ferner referirte F. W. Küster,[4] „Ueber Ionenreaktionen und ihre Bedeutung für die Elektrochemie"; er behandelt die Entstehung der Ionen und ihr Verhalten gegen einander und gegen undissociirte Stoffe; letztere Arbeit enthält eine Reihe neuer Vorlesungsversuche, die weiter unten besprochen werden sollen.

Theorien.

Die Arrhenius'sche Dissociationstheorie und die osmotische Theorie der galvanischen Stromerzeugung haben, besonders im Auslande (insbesondere England und Russland), noch einige Gegner, doch kann erfreulicher Weise konstatirt werden, dass man auch dort immer mehr einzusehen scheint, dass Deutschland seine wohl unbestrittene Führerschaft auf dem Gebiete der wissenschaftlichen Elektrochemie zum grossen Theil dem Umstande zu danken hat, dass seine Forscher sich zu diesen Theorien bekannnten und mit ihnen arbeiteten; dass ferner die glänzenden

1) Zeitschr. f. Elektroch. **4.** 81—89.
2) Berl. Ber. **30.** 1547—1563.
3) Zeitschr. f. Elektroch. **4.** 283—289.
4) ib. **4.** 105—113.

experimentellen Bestätigungen, die durch folgerichtige Anwendung dieser Theorien gemachte und oft sehr weitgehende und kühne Schlüsse erfahren haben, die Theorien zu den fruchtbarsten der wissenschaftlichen Chemie hinzuzuzählen zwingt. — Zu den entschiedenen Gegnern der „neuen Theorien" gehört A. H. Bucherer, der seine Polemik gegen dieselben fortsetzt; da seine Ansichten in seinem in diesem Jahrbuch (**3.** S. 25) bereits besprochenen Buch: „Grundzüge einer thermodynamischen Theorie elektrochemischer Kräfte" niedergelegt sind, braucht hier nicht weiter darauf eingegangen zu werden. — Ferner kommt Mewes[1] in mehreren Arbeiten auf Grund in der Kürze nicht wiederzugebender mathematischer Deduktionen zu Schlüssen, die die Anwendung der Gay-Lussac'schen Formel in der theoretischen Chemie verbieten und somit der Nernst'schen Formel widersprechen sollen. — Ebenso bekämpft Isid. Traube in einer Notiz,[2] „Ueber osmotischen Druck und elektrolytische Dissociation", die heutigen Anschauungen über den Zustand von Lösungen; er verficht den Standpunkt, dass von der Hypothese der elektrisch geladenen Ionen durchaus abzugehen sei, und setzt an Stelle der elektrolytischen Dissociation eine Association zwischen Gelöstem und Lösungsmittel. Alle Nichtelektrolyte verbinden sich nach der von H. Crompton aufgestellten und von Traube acceptirten Anschauung mit einem Molekül des Lösungsmittels, wobei die Natur des Lösungsmittels ganz gleichgültig ist; die Elektrolyte jedoch, weil sie nahezu doppelte Dampfdruckerniedrigung hervorbringen, associiren sich mit zwei Molekeln des Lösungsmittels. Verf. sucht mit Hülfe dieser Anschauung und des von ihm aufgestellten Satzes, dass die Kontraktion, die ein Stoff bei seiner Lösung in Wasser hervorbringt, der Konzentration der Lösung proportional und unabhängig von der Natur des gelösten Stoffes ist, die Erscheinungen des osmotischen Druckes u. s. w. zu erklären. Ein Erklärungsversuch, wie ohne Annahme freier Ionen eine elektrolytische Leitfähigkeit zu Stande kommen soll, wäre interessant gewesen, fehlt aber leider. Aus einer Anmerkung sei folgender Satz citirt, der für den Standpunkt des Verf. bezeichnend ist: „Leider muss zugegeben werden, dass man sich in England von Anfang an den (Dissociations-) Theorien kritischer gegenübergestellt hat, als bei uns." Im Hinblick auf die obigen Bemerkungen zur Theorie von Arrhenius ist jeder weitere Kommentar zu dem „leider" überflüssig.

---

1) Elektrochem. Zeitschr. **4.** 121—124, 490—506 u. s. w.
2) Wied. Ann. **62.** 490—506 u. s. w.

Eine Erwiderung der Traube'schen Arbeit schrieb H. Jahn, „Association oder Dissociation?“ [1] Dieselbe enthält u. a. den Nachweis, dass die Erwägungen Poynting's, auf welche sich Traube vornehmlich stützt, und die zu seiner Associationstheorie die Hauptstütze bilden, auf einem Trugschluss basiren; ebenso werden die Erörterungen Crompton's (Journ. of de chem. soc. **71.** 925, 1897) widerlegt.

Eine „mechanische Theorie der Elektrolyse auf Grund der Maxwell'schen Hypothese“ stellt J. F. Weide [2] über die Wanderung der Ionen auf; es ist ihm gelungen, die sonst so durchsichtigen und leichtverständlichen Vorgänge bei der Elektrolyse durch eine äusserst komplizirte Figur möglichst unanschaulich und schwerverständlich darzustellen. Die Notiz lässt sich nicht im Auszug wiedergeben. Einige Versuche, die die Hypothese stützen sollen, lassen sich ebenfalls leicht und einfach auf andere Weise erklären.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass J. Hargreaves sein Versprechen, „dass er die Wissenschaft nicht mit noch einer falschen Hypothese belasten wolle“, nicht gehalten hat (vergl. dieses Jahrbuch **3.** S. 11), sondern „eine neue elektrolytische Hypothese mit Rücksicht auf die Chloratfabrikation“ aufgestellt hat.[3] Nach einigen Seitenhieben gegen die „orthodoxe Hypothese der zweiseitigen Ionenwanderung“ giebt er einige „neue Voraussetzungen, die er sich für seine eigenen Versuche schaffen musste. Diese sind nun: 1. die Wanderung der Ionen ist keine doppelseitige, sondern eine einseitige. 2. Das Anion ist ein Nebenprodukt, welches sich vom Kation trennt, wenn letzteres von der Anode nach erfolgter Berührung abgestossen wird. 3. Die Kathode ist nichts, als ein passives Hinderniss, gegen welches das letzte Kation der Molekularkette gestossen wird und diese Kathode hat keine treibende Wirkung auf das Anion“ u. s. w.

Vorlesungsversuche.

Für die Ausgestaltung des elektrochemischen Unterrichts sind im Berichtsjahre eine Reihe Vorlesungsversuche beschrieben worden. — Um zu zeigen, dass für die Kapillaritätserscheinungen in erster Linie die Konzentration der Quecksilberionen in der den Meniskus bespülenden Lösung maassgebend ist, beschreibt Nernst [4] einen Apparat, der in natürlicher Grösse bei-

1) Berl. Ber. **30.** 2982—2993.
2) Elektrotechn. Zeitschr. **18.** 677—679.
3) Elektroch. Zeitschr. **4.** 15—16.
4) Zeitschr. f. Elektroch. **4.** 29—31.

gezeichnet ist (Fig. 1). In das trichterförmige Ende des Rohres links kommen die in Bezug auf Hg-Ionenkonzentration zu untersuchenden Lösungen; das kleine Loch sorgt für konstantes Niveau; durch Blasen an dem Ansatzrohr rechts und Wasserspülung lassen sich die Lösungen wieder entfernen. Füllt man den Trichter zunächst mit einer bezüglich $HgNO_3$ 0,002 normalen Salpeterlösung, so erhält die Kapillarspannung einen zwar kleinen aber ganz be-

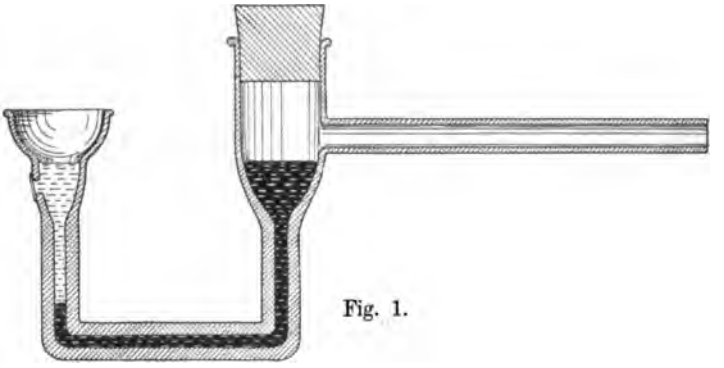


Fig. 1.

stimmten Werth; bringt man dazu 0,002 normale KCl-Lösung, so sinkt die Konzentration wegen der Schwerlöslichkeit des Kalomels auf ca. 0,00001 normal; diese Hg-Menge lässt sich durch chemische Mittel schon nicht mehr nachweisen, wohl aber mit diesem Apparat; denn verkleinert man durch Zusatz von 0,1 n-KCN-Lösung die Kon

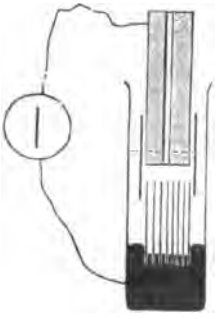


Fig. 2.

zentration auf etwa 10^{-17} so ist eine weitere Zunahme der Oberflächenspannung zu konstatiren; giesst man schliesslich eine sehr konzentrirte KCN-Lösung in den Apparat, so steigt der Meniskus wieder, die Kapillarspannung nimmt also wieder ab, d. h. der Versuch enthält eine Darstellung der Lippmann'schen Kurve.

Um die Umkehrungen der mechanischen Wirkungen der Elektricität auf Quecksilberoberflächen zu zeigen, setzt H. Luggin[1] in ein Glasgefäss, das unten mit Hg, darüber mit H_2SO_4 gefüllt ist (Fig. 2), eine mit einem Bündel Kapillarröhren starr verbundene Dochtkohle; steht die Kohle ruhig, so polarisirt sich das Element C | H_2SO_4 | Hg sehr schnell, und giebt sehr schwachen Strom; bewegt man jedoch das Glasröhrenbündel vertikal, so ent

1) Zeitschr. f. Elektroch. **4.** 286.

steht in dem im Schliessungskreis befindlichen Galvanometer ein Strom, eine Folge der Oberflächendeformation des Quecksilbers.

Die Wanderung der Ionen lässt sich, ebenfalls nach einem von W. Nernst beschriebenen Vorlesungsversuch[1] einfach mit beigezeichnetem Apparat (Fig. 3, $^1/_2$ nat. Gr.) demonstriren, dem eine von O. Lodge 1887 geäusserte und späterhin von D. Whetham weiter ausgeführte Idee zu Grunde liegt. In das Trichterrohr, das mit einem gebogenen Glasrohr an das U-Rohr angesetzt ist, füllt man eine verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat (s. w. u.), die man durch Oeffnen des Hahns bis in den kapillaren Theil hineinsteigen lässt; hierauf füllt man das U-Rohr etwa zur Hälfte mit einer verdünnten Salpeterlösung. Letztere wählt man ungefähr 0,003 normal; die Kaliumpermanganatlösung macht man der Salpeterlösung äquivalent, etwa indem man eine stärkere Lösung so lange verdünnt, bis sie so gut leitet, wie die benutzte Salpeterlösung, und fügt ihr eine geringe Menge (wenige Prozent) Harnstoff hinzu. Vor Beginn des Versuchs lässt man die Permanganatlösung vorsichtig durch Oeffnen des Hahns in das U-Rohr treten; dadurch dass man sie durch den erwähnten Zusatz von Harnstoff ein wenig spezifisch schwerer gemacht hat als die darüberstehende Kaliumnitratlösung, erreicht man es, dass beide Lösungen durch zwei scharfe Trennungsflächen geschieden bleiben, die auch durch geringe Temperaturverschiedenheiten nicht so leicht verwischt werden, als es sonst der Fall wäre. Elektrolysirt man mit 70 Volt, so sieht man beide Trennungsflächen dem Strome entgegen mit einer Geschwindigkeit von etwa 0,0025 Cel (cm pro sec.) wandern; nach fünf Minuten haben sich die ursprünglich in gleichem Niveau befindlichen Trennungsflächen also bereits um den doppelten Betrag von $5 \times 1{,}5$, d. h. um 15 mm gegeneinander verschoben. Durch Kommutiren der Stromrichtung kann man die beobachtete Verschiebung wieder rückgängig machen. — Misst man bei bekannter Spannung die während einer bestimmten Zeit beobachtete Verschiebung, so hat man sofort die

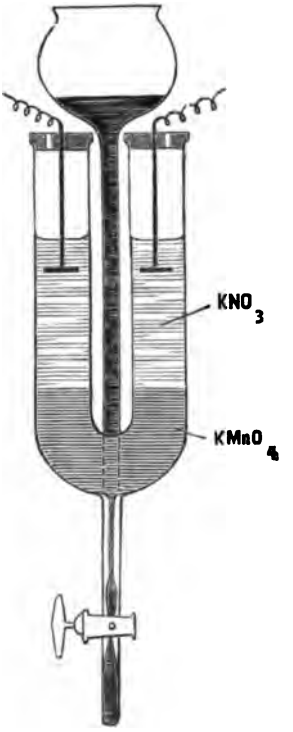


Fig. 3.

1) Zeitschr. f. Elektroch. **3.** 308.

Ionengeschwindigkeit im absoluten Maasse, d. h. die Verschiebung während einer Sekunde bei einem Potentialgefälle von 1 Volt pro Centimeter; die Berechnung des Potentialgefälles hat deshalb keine Schwierigkeit, weil die beiden benutzten Lösungen gleich gut leiten und zweitens auch während der Wanderung der Ionen keine anderen Aenderungen an der Trennungsfläche auftreten, als dass MnO_4 das nahe gleich gut leitende NO_3 ersetzt, oder umgekehrt. Nernst fand so z. B. während einer Vorlesung 0,00060 bei 20°; andererseits berechnet sich diese Grösse theoretisch bekanntlich nach F. Kohlrausch aus dem Ausdruck $110 \times \lambda$, worin λ die molekulare Leitfähigkeit des betreffenden Ions bedeutet; für MnO_4 ist $\lambda = 48 \times 10^{-7} [1 + 0{,}023 (t - 18)]$ und es folgt demgemäss 0,00055 (anstatt 0,00060). Es scheint nicht unzweckmässig, mit dem beschriebenen Apparat in der Vorlesung die Kohlrausch'sche Gleichung im Anschluss an ihre theoretische Ableitung quantitativ zu verifiziren. — Uebrigens dürfte der obige Apparat einerseits zu genauen Messungen brauchbar sein, andererseits stets eine einfache Entscheidung gestatten, ob eine gefärbte Substanz als Anion bez. Kation wandert oder nicht.

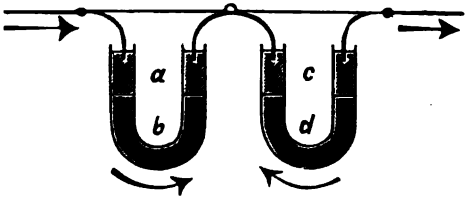


Fig. 4.

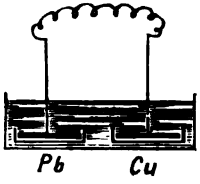


Fig. 5.

Auf demselben Prinzip beruht ein Vorlesungsversuch von F. W. Küster,[1] der zeigt, dass Lösungen, die abnorme chemische Reaktionen bezüglich des in ihnen enthaltenen Metalles geben, sich auch elektrisch abnorm verhalten. Füllt man in das eine U-Rohr (Fig. 4) bei *b* die gefärbte Lösung eines einfachen Metallsalzes, z. B. $CuSO_4$, und schichtet darüber ein ungefärbtes Salz mit demselben Anion, im zweiten Rohr analog ein komplexes Salz (z. B. Fehling'sche Lösung, darüber alkalische Seignettesalzlösung) und elektrolysirt, so wandert das die Färbung hervorbringende Kupfer und somit auch die gefärbte Zone in der ersten Röhre zur Kathode, in der zweiten zur Anode.

Um die Wirksamkeit des osmotischen Drucks der Metallionen auf das Berührungspotential Metall-Lösung zu demonstriren, dient folgender von demselben Forscher beschriebene Ver-

1) Zeitschr. f. Elektroch. 4. 105—113.

such.[1] In einer Krystallisirschale (Fig. 5) steht eine Kupfer- und eine Bleielektrode in Natriumacetatlösung, im Schliessungskreise fliesst kein Strom; umgiebt man die Bleielektrode durch Einwerfen einiger Bleiacetatkrystalle mit Bleiacetatlösung, und giesst zum Kupfer etwas Kupfervitriollösung, so zeigt der Ausschlag des im Schliessungskreis angebrachten Strommessers an, dass Blei als Ion in Lösung geht, während die Kupferionen elementar auf der Kupferelektrode niedergeschlagen werden. Um dies zu prüfen, wirft man zu der Kupferelektrode etwas Seignettesalz und Kali; dadurch wird die Kupfervitriollösung in Fehling'sche Lösung verwandelt, die Cu-Ionen verschwinden und die Stromrichtung kehrt sich um, d. h. es tritt hier der chemisch merkwürdige Fall ein, dass Blei niedergeschlagen wird, während Kupfer sich löst, während für gewöhnlich umgekehrt Kupfer durch Blei ausgefällt wird.

Die verschiedenen Bildungsweisen von Ionen lassen sich sehr hübsch durch folgende ebenfalls von F. W. Küster[2] beschriebene Versuchsreihe zeigen.

1. Ionen bilden sich durch die dissociirende Kraft des Lösungsmittels. — Versuch: Wasserfreie Säuren leiten den Strom nicht, Zusatz von Wasser macht sie jedoch sofort leitend.

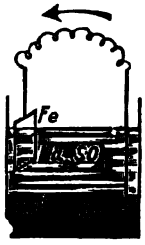


Fig. 6.

2. Eine elektrisch neutrale Substanz entzieht vorhandenen Ionen ihre Ladung. — Da im Gegensatz zu dem vorigen Versuch hier die Bildung und Neutralisirung der Ionen räumlich getrennt werden kann, kann dieser Vorgang als Elektricitätsquelle dienen (Fig. 6). Eisen und Kupfer in Natriumsulfat geben keinen dauernden Strom; umgiebt man das Kupfer mit $CuSO_4$, so fällt Kupfer aus, Eisen geht in Lösung, und die Elektricität wandert durch den Draht vom Kupfer zum Eisen.

$$Fe + \overset{+}{Cu} = Cu + \overset{+}{Fe}$$

3. Entstehende Ionen entziehen den vorhandenen ihre Ladung theilweise. — Taucht man in eine Kochsalzlösung oben ein Stück Eisen und unten ein Platinblech ein (Fig. 7 S. 12), so entsteht im beide Metalle verbindenden Drahte kein Strom. Wird aber das unten liegende Platinblech durch Einwerfen von entwas festem Eisenchlorid mit Ferriionen umgeben, so zeigt sich sofort ein Strom im Schliessungsbogen: die Ferriionen schicken durch den Draht dem Eisenblech $^1/_3$ ihrer

1) Ebenda.
2) Ebenda.

elektrischen Ladung zu, damit dieses Ferroionen zu bilden vermöge, was es denn auch auf Kosten der Ferriionen thut, bis diese vollständig in Ferroionen übergegangen sind.

$$2\,\overset{+++}{Fe} + Fe = 3\,\overset{++}{Fe}.$$

4. Neutrale Substanzen zwingen, um selbst in Ionen übergehen zu können, anderen bereits vorhandenen Ionen entgegengesetzten Zeichens eine weitere Ladung auf (umkehrbare, also nur bis zu einem bestimmten Gleichgewicht verlaufende Reaktionen). — Man muss also sowohl dadurch Strom erzeugen können, dass man Ferrosalze und Jod an unangreifbaren Elektroden einander gegenüberstellt, wie auch dadurch, dass man Ferrisalze und Jodionen gegen einander schaltet. Die folgenden Versuche sind für diese Beziehungen sehr lehrreich (Fig. 8).

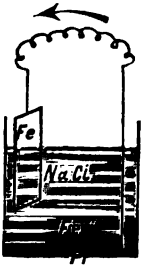


Fig. 7.

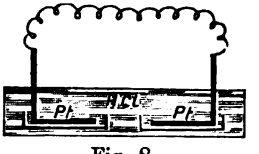


Fig. 8.

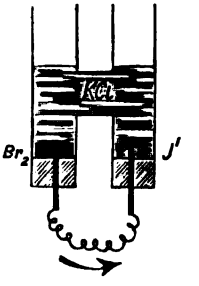


Fig. 9.

Eine grössere, tiefere Krystallisirschale, in der zwei kleinere, flachere stehen, wird bis über den Rand der letzteren mit nicht zu verdünnter Chlorkaliumlösung angefüllt. In jeder der kleinen Schalen liegt ein Platinblech als Elektrode. Giebt man auf das eine Platinblech einige Jodkrystalle und filtrirt zum anderen etwas konzentrirte, frisch bereitete Eisenchlorürlösung, so schlägt das Elektrometer in dem Sinne aus, dass die Elektrode beim Jod positiver Pol ist. Das Jod nimmt also durch Uebergang in Jodionen negative Ladungen auf, die äquivalente positive Elektricitätsmenge aber wandert durch den Draht zur anderen Elektrode und ladet dort Ferroionen zu Ferriionen auf.

$$\overset{++}{Fe} + J \rightleftarrows \overset{+++}{Fe} + \overset{-}{J}.$$

Die Reaktion, somit auch der Strom, kehrt sich um, wenn zu der Jodelektrode Jodionen (Jodkalium) hinzugefügt werden und freies Jod wird abgeschieden.

5. Fall 2 auf Anionen angewandt. — In das H-Rohr (Fig. 9) tauchen zwei Platinelektroden in Chlorkaliumlösung. Wird zu der

einen Elektrode etwas Brom gegeben, so zeigt sich noch kein Strom, wohl aber sobald zu dem anderen Blech ein Jodkaliumkrystall kommt, und zwar in dem Sinne, dass die Bromelektrode der positive Pol ist. Das Brom geht an der Elektrode als Anion in Lösung und nimmt dadurch negative Ladungen mit fort, die entsprechenden positiven Ladungen aber fliessen durch den Draht zur anderen Elektrode und neutralisiren hier die negativen Ladungen von Jodionen, so dass elementares Jod auftritt (Braunfärbung der Lösung).

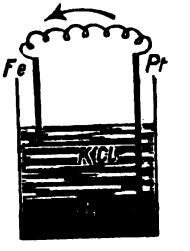


Fig. 10.

6. Ein Körper bildet Kationen, ein anderer Anionen, z. B. gleichzeitige Auflösung von Jod und Eisen in H_2O (Fig. 10). — Ein Eisenblech taucht oben und ein Platinblech unten in eine Chlorkaliumlösung. In dem beide Metalle verbindenden Schliessungsbogen zeigt sich kein Strom. Wird aber auf das unten liegende Platinblech ein Jodkrystall geworfen (nöthigenfalls, um die Lösung zu beschleunigen, auch Jodkalium), so schlägt die Nadel sofort aus, und zwar in dem Sinne, dass der positive Strom im Schliessungsbogen vom Jod zum Eisen fliesst.

Apparate und Methoden.

„Konstruktions-Grundsätze und Leistungsfähigkeit unserer Spiegelgalvanometer“ lautet ein äusserst werthvoller und lehrreicher Aufsatz von Th. Des Coudres.[1] Derselbe enthält eine eingehende, rechnerisch durchgeführte, wissenschaftliche Beleuchtung der Konstruktionsvorschriften unserer neueren Spiegelgalvanometer, sowohl mit beweglichem Magnetsystem, wie mit beweglichem Stromrahmen an der Hand sehr vieler schematischer Zeichnungen. Am Schluss behandelt Verf. rechnerisch das allgemeine Problem eines bei gegebener Schwingungsdauer maximal empfindlichen d'Arsonval-Galvanometers für die beiden Fälle, wenn der Widerstand des äusseren Stromkreises erheblich grösser ist, als der eines selbst möglichst feinen und langen Aufhängedrahtes, und wenn er kleiner ist als solche, die bei sonst praktisch möglichen Aufhängungsdrähten vorkommen. Verf. stellt eine Gleichung für die Empfindlichkeit auf, die lehrt, dass man, um im ersteren Falle ein Maximum der Empfindlichkeit zu erlangen, jeden Ballastwiderstand zu vermeiden, den

1) Zeitschr. f. Elektroch. **3.** 417—420, 441—445, 465—469, 489—493, 513—516.

Spulenwiderstand möglichst klein und das Trägheitsmoment so zu wählen hat, dass die Schwingungsdauer in offenem Stromkreise gleich 0,71 mal der für geschlossenen Stromkreis verlangten Schwingungsdauer ist; im zweiten Falle soll der Spulenwiderstand ebenfalls klein sein, ebenso der Querschnitt des Suspensionsfadens, während seine Länge gross zu wählen ist. Am Schluss befindet sich eine tabellarische Zusammenstellung von Galvanometerempfindlichkeiten.

Ebenfalls eine Zusammenstellung und eingehende Besprechung über Galvanometer, sowie eine über Elektrometer lieferte A. Armagnac.[1]

Für die elektrochemische Messkunde sind folgende neuen Apparate und Verbesserungen zu erwähnen. F. Dolezalek[2] („Ueber ein hochempfindliches Quadrantenelektrometer") hat das dieses Jahrbuch, **3**, S. 50 erwähnte Prinzip eines Quadrantenelektrometers mit einer trockenen Säule als Elektrometernadel zur Ausführung zweier Modelle angewandt. Die Instrumente werden vom Mechaniker Herrn Bartels in Göttingen ausgeführt. Verfasser giebt eine ausführliche Beschreibung der Konstruktionseinzelheiten beider Modelle. Modell I kostet 250 Mk., Modell II 140 Mk. In einem zweiten Abschnitt finden sich Mittheilungen über Dämpfung, Empfindlichkeit und Schwingungsdauer, Kapazität und Isolation, sowie einige Methoden für Messungen von Potentialdifferenzen, Widerständen, Stromstärken. Verfasser fasst die Angaben folgendermassen zusammen:

„1. das beschriebene hochempfindliche Elektrometer ist zu zahlreichen Präzisionsmessungen brauchbar, insbesondere kann es, da es gegen magnetische Störungen völlig unempfindlich ist, häufig mit Vortheil hochempfindliche Galvanometer ersetzen; 2. Modell I giebt für 0,01 Volt einen kommutirten Ausschlag von 100—200 Skalentheilen, Modell II einen solchen von 20—30. Das Dämpfungsverhältniss beträgt bei Modell I 4,5 (log. Dekrement 0,653), bei Modell II 3,4 (log. Dekrement 0,505), die Schwingsdauer 20—30 bezw. 20 bis 34 Sekunden; 3. Die Instrumente sind bequem transportabel, eine besondere Hochspannungsbatterie zur Ladung ist entbehrlich. 4. Modell I ist nicht nur als Nullinstrument, sondern auch für Messung durch Ausschlag brauchbar, Modell II ebenso, wenn auch mit geringerer Genauigkeit, vorzüglich jedoch als Nullinstrument." Zu erwähnen ist noch, dass das Instrument als Differenzialinstrument gebraucht werden kann. Elektromotorische Kräfte von Kombinationen, deren

1) Eclairage électrique Bd. 8 (1896).
2) Zeitschr. f. Instrumentenkunde, 1897, S. 65—77.

innerer Widerstand bis zu 10^9 Ohm betragen kann, lassen sich von 10^{-5} Volt bis zu fast beliebig hohen Werthen ermitteln, und zwar von 0,01 Volt aufwärts mit 0,1 % Genauigkeit. Als Nullinstrument in der Wheatstone'schen Brücke gestattet es Widerstandsmessungen bis 10^9 Ohm mit gleicher prozentischer Genauigkeit zu messen, wie solche, die nur Bruchtheile eines Ohms betragen, ist also hier dem Galvanometer weit überlegen. Auch für Strommessungen ist das Instrument sehr empfindlich (10^{-10} bei kleineren, 10^{-14} bei grossen Widerständen im Stromkreise).

Ein Differenzialtelephon zur Messung von elektrolytischen Widerständen beschreibt R. Federico[1]. Dasselbe ist nach nebenstehendem Schema (Fig. 11) eingerichtet. *a* ist vibrirende Eisenscheibe, *r* und *r'* die beiden auf die Magnetstäbe *S* und *S'* wirkenden Spulen, die Eisenstäbe sind mikrometrisch zu verstellen, so dass sie der Vibrationsscheibe genähert oder von ihr entfernt werden können. Das Instrument soll vor allem schneller, aber auch sicherer arbeiten als ein gewöhnliches Telephon.

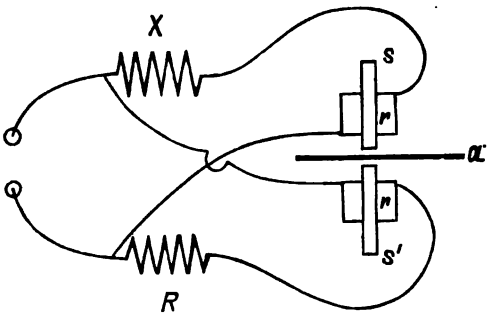


Fig. 11.

Das Wagegalvanometer von F. C. G. Schmidt[2] beruht auf dem von Helmholtz zuerst angegebenen Prinzip, dass der Strom auf den aus einem Magneten bestehenden Wagebalken wirkt. Der Multiplikator *M* (Fig. 12) wirkt, auf *o* aufgeschoben und von Strom durchflossen, auf den auf einer Schneide aufliegenden Magneten *A*, der seinerseits mit dem Reiterlineal *H* starr verbunden ist. Durch Aufsetzen eines oder mehrerer Reiter auf das Lineal wird der an dem Magneten befindliche Zeiger zum Einspielen gebracht; *D* ist eine Arretirungsvorrichtung; das Lineal hat oben eine feine Millimetertheilung, unten eine Centimetertheilung für Fernbeobachtung. Die Multiplikatorrahmen können vertauscht werden; der am meisten gebrauchte wirkt so, dass eine Verschiebung von 10 cm 1 Ampère entspricht, ein anderer gestattet Ströme von 200 Ampère auf 0,1 Ampère genau zu messen. Eine Voltspule ferner von 1000 Windungen und 325 Ohm

1) Il nuovo Cimento (4) **6**. 161—171
2) Zeitschr. f. phys. Unterr. 1897.

giebt ebenfalls 10 cm Verschiebung für ein Volt. Gedämpft wird der Apparat durch eine in Glycerin tauchende Metallplatte (links sichtbar). Die Grossh. S. Fachschule und Lehrwerkstätte für Glasbläserei und Instrumentenbau zu Ilmenau liefert die Instrumente.

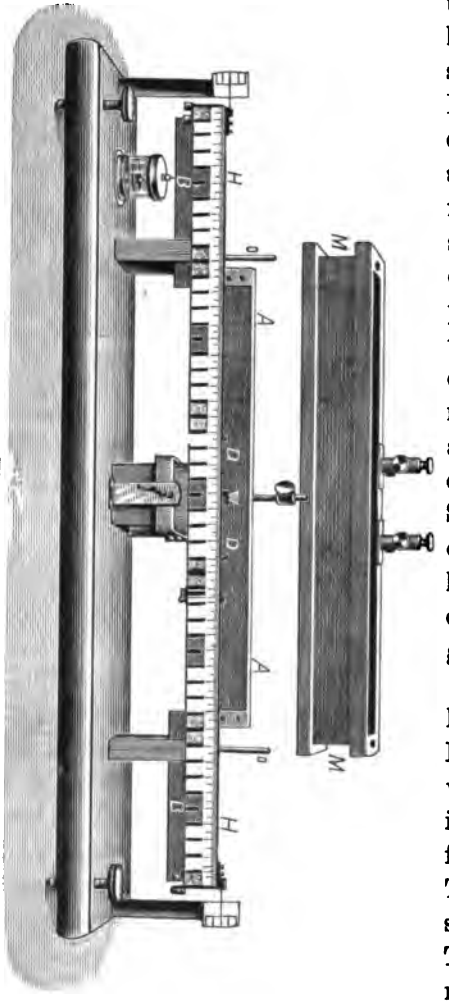


Fig. 12.

„Eine Methode, Marken und Theilstriche auf Glas hell auf dunklem Grunde sichtbar zu machen" beschreibt F. F. Martens.[1] Die Methode eignet sich vorzüglich für Herstellung gut beleuchteter Skalen für Spiegelgalvanometer. — Lichtstrahlen, die in eine Glasplatte durch die zur Platte senkrechten polirten Endflächen eintreten, treten nicht in der Luft aus, d. h. die Platte erscheint dunkel. Ritzt man jedoch die dem Beschauer abgewandte Seite, so werden hier die Strahlen reflektirt, und die Stelle erscheint hell. — Um auch das Fadenkreuz hell leuchten zu lassen, wird in das Fernrohr eine ebenso behandelte Glasplatte eingelassen.

Für Widerstandskästen blanken Draht zu benutzen, schlägt F. W. Burstall[2] vor; die Drähte werden auf Schiefer oder dergl. isolirt aufgewickelt, und in ein flüssiges Oelbad getaucht. Der Temperaturausgleich geht sehr schnell von statten, und ist die Temperatur des Oelbades leicht messbar, sodass man bei den Messungen den Temperaturkoëffizienten des benutzten Drahtes in Betracht ziehen kann. Zudem kann man in Luft ohne Gefahr solche Drähte bis zur beginnenden Roth-

1) Wied. Ann. **62**, 206—208.
2) Phil. Mag. **42**, 206—224.

gluth durch den Strom erhitzen. Verfasser giebt Anleitungen zur Anfertigung und Montirung solcher Widerstandskästen und über die Genauigkeit der damit gemachten Messungen. Die Veränderlichkeit übersteigt im allgemeinen einige Hundertstel pro Mille nicht.

Die Unannehmlichkeit, dass bei Stöpselrheostaten die Stöpsel oft locker werden und durch ungenügenden Schluss fehlerhafte Werthe ergeben, hat F. Kohlrausch zu einer Notiz über Rheostatenstöpsel[1] veranlasst. Verfasser empfiehlt, von der in letzter Zeit meist benutzten gedrungenen Form wieder zu der alten schlanken von Siemens vorgeschlagenen und benutzten Form zurückzukehren. Bei sorgfältiger Behandlung, Abreiben mit feinstem Schmirgelpapier

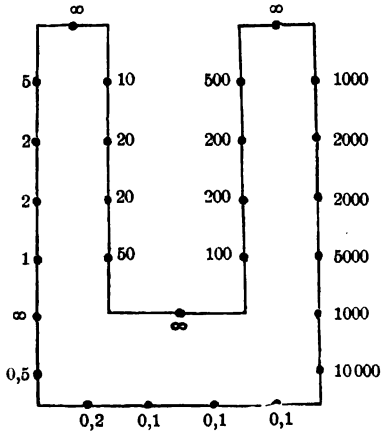


Fig. 13.

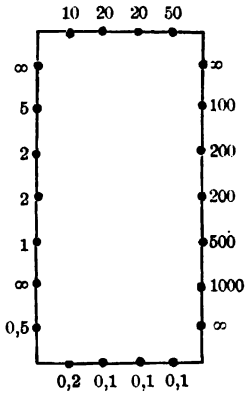


Fig. 14.

und Petroleum und Eindrehen des Stöpsels (nicht Eindrücken), kann man bei beiden Formen den Uebergangswiderstand auf $^1/_{20000}$ bis $^1/_{25000}$ Ω herabdrücken. Der gedrungene Stöpsel hat den grossen Nachtheil, dass er, wenn er herausgezogen wird, die Nachbarstöpsel viel mehr in Mitleidenschaft zieht, als es bei der Siemens'schen Form der Fall ist. Bei $3^1/_2$ mm dicken Stöpseln stieg der Widerstand durch Entfernen der beiden Nachbarstöpsel auf das Doppelte, bei 6 mm auf das Vierfache und bei 8 mm sogar auf das hundertfache, obgleich die Stöpsel gut eingedreht waren. Bei einem ohne Drehung aber fest eingedrückten betrug das Wachsthum des Widerstandes den 1000fachen Werth, führte also zu groben Fehlern. — Verf. empfiehlt als zweckmässig von 0,1 bis 1000 resp. 10000 Ω die in

1) Wied. Ann. **60**. 333—335.

Fig. 13 und 14 abgebildeten Rheostatenformen. Die Gruppen für jede Potenz von 10 sind durch überzählige Stöpsellöcher (∞) isolirbar und haben Zuleitungsklemmen neben denselben; Kurzschluss geschieht durch einen Stöpsel. Jede Gruppe kann so für sich verwandt werden, und es ist dadurch ein solcher Rheostat erheblich vielseitiger, als die in der gewöhnlichen Weise angeordneten.

„Experimentaluntersuchungen über elektrochemische Aktinometer" veröffentlichte H. Rigollot.[1] Diese für photometrische Messungen sehr geeigneten Apparate beruhen auf dem von Becquerel zuerst beobachteten Phänomen, dass zwei in Lösung getauchte Metallplatten, von denen die eine beleuchtet ist, während die andere sich im Dunkeln befindet, eine gewisse Potentialdifferenz gegen einander aufweisen. Bisher waren nur Silberhalogene und Quecksilberoxalat[2] untersucht; Verfasser dehnte die Untersuchungen auf weitere Metalle aus. — Der von ihm verwendete Apparat besteht aus zwei oxydirten, geschwefelten oder halogenirten Kupferplatten als Elektroden, die in aussen geschwärzten Glastuben stehen und durch einen die Schwärzung unterbrechenden Spalt belichtet werden können. Die elektromotorische Kraft der Aktinometer ist verschieden nach der Herstellung und dem Zustand der Elektroden, oxydirte Kupferplatten haben z. B. je nach der Dicke der Oxydschicht elektromotorische Kräfte zwischen (5 bis 200) $\times 10^{-5}$ Volt. Doch hat jede Elektrodenart für eine bestimmte Wellenlänge des wirkenden Lichts ein elektromotorisches Maximum, das nur von dem Elektrodenmaterial, nicht von dem Elektrolyten abhängt, und zwar kann dieses Maximum in den verschiedensten Theilen des Spektrums liegen, z. B. bei Schwefelsilber im Infrarot, bei Fluorkupfer im Ultraviolett. Tränkt man die Platten mit einem der bei der orthochromatischen Photographie gebräuchlichen Farbstoffe, so wird die Empfindlichkeit des Aktinometers erhöht, und das Maximum ist nur abhängig von dem Farbstoff, nicht von der Art der Elektrode; es liegt aber bei grösseren Wellenlängen, als dem Maximum der Absorption des Farbstoffes entspricht. Zum Schluss bespricht Verfasser einige Anwendungen in der Photometrie.

Das für Messungen von Elektricitätsmengen bequemste und weitaus am meisten gebrauchte Instrument, das Voltameter, ist Gegenstand einer sehr eingehenden und sorgfältigen Untersuchung von F. Förster und O. Seidel[3], „Zur Kenntniss der Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen", und einer sich daran an-

1) Annales de l'Université de Lyon, Mai 97; Journ. de Phys. (3), **6.** 520—525.
2) M. Roloff, Zeitschr. f. phys. Chem. **13.** 327 (1894).
3) Zeitschr. f. anorg. Chem. **14.** 106—145.

schliessenden Betrachtung von F. Förster[1] „Ueber das Kupfervoltameter“ gewesen. — Die Thätigkeit des Stroms im Kupfervoltameter besteht nicht nur in der zur Strommessung benutzten Reaktion, der Lösung des Kupfers an der Anode und der äquivalenten Ausfällung an der Kathode, sondern bei kleinen Stromdichten und grosser Konzentration der Cupriionen wird letzteren nur eine Hälfte ihrer Ladung entzogen, so dass sie in Cuproionen übergehen. Der Verfasser fasst seine Erfahrungen über die Cupfersulfatelektrolyse in folgenden Sätzen zusammen.

1. Bei Stromdichten unter 0,01 Amp./qdm besteht die Wirkung des Stromes auf konzentrirte Kupfersulfatlösungen von gewöhnlicher Temperatur an der Kathode lediglich in der Erzeugung von Cuproionen. Mit steigender Stromdichte werden immer mehr Cupriionen vollständig entladen und im Verhältniss immer weniger Cuproionen vom Strome erzeugt, ohne dass aber selbst bei hohen Stromdichten der letztere Vorgang völlig aufhörte.

2. Die Neigung der Cupriionen der Sulfatlösung, in Cuproionen überzugehen, steigt sehr erheblich mit der Temperatur, so dass bei 100° noch bei Stromdichten von 0,3 Amp./qdm in konzentrirter Kupfersulfatlösung der Strom fast ausschliesslich Cuproionen an der Kathode bildet.

3. Die Entstehung von Cuproionen kann auch ohne Mitwirkung des Stromes in Kupfersulfatlösungen ähnlich wie in Kupferchloridlösungen durch Wechselwirkung von metallischem Kupfer mit Cupriionen der Lösung vor sich gehen: $Cu + \overset{++}{Cu} = 2\,\overset{+}{Cu}$. Dies geschieht so lange, bis die Cuprisulfatlösung mit Cuprosulfat gesättigt ist.

4. Unter sonst gleichen Bedingungen entstehen umsomehr Cuproionen in schwefelsaurer Lösung, je höher die Konzentration der Cupriionen ist.

5. Ist die Lösung neutral, so erleidet das entstandene Cuprosulfat, sobald seine Konzentration einen gewissen Grenzwert überschritten hat, Hydrolyse im Sinne der Gleichung: $2\,\overset{+}{Cu} + \overset{--}{SO_4} + H_2O = Cu_2O + 2\,\overset{+}{H} + \overset{--}{SO_4}$. Dadurch scheidet sich an der Kathode Kupferoxydul ab, oft in diamantglänzenden Krystallen, während in der Lösung freie Schwefelsäure entsteht.

6. Ist die Lösung genügend sauer, so tritt keine Hydrolyse ein, und es bleiben viel erheblichere Mengen von Cuproionen in Lösung, als wenn sie neutral war. Es ist aber auch hier ihrer Anreiche-

1) Zeitschr. f. Elektrochem. **3**. 479—482, 493—497.

rung dadurch eine Grenze gezogen, dass, sowie das Konzentrationsverhältniss der Cupro- zu den Cupriionen einen bestimmten Werth überschreitet, die ersteren sich in Cupriionen zurückverwandeln, während sich gleichzeitig metallisches Kupfer ausscheidet: $2\,\overset{+}{Cu} = \overset{++}{Cu} + Cu$; wir haben also im Hinblick auf den in Satz 3 gekennzeichneten Lösungsvorgang die umkehrbare Reaktion: $Cu + \overset{++}{Cu} \rightleftarrows 2\,\overset{+}{Cu}$.

7. Es entsteht durch den eben erörterten Vorgang, also aus saurer Kupfersulfatlösung, an der Kathode auch dann metallisches Kupfer, wenn der Strom selbst nur Cuproionen erzeugt. Dieses darf als „sekundär" ausgeschieden gelten und bildet auch nicht wie das in gewöhnlicher Weise aus saurer Lösung zu erhaltende elektrolytische Kupfer glatte, gleichmässige Ueberzüge, sondern erscheint in einzelnen verstreuten Kryställchen.

8. Gelangen Cuproionen an die Anode, so nehmen sie hier wieder positive Ladungen auf und werden in Cupriionen verwandelt; der Strom leistet dann also auch an der Anode eine andere Arbeit, als die Ionisation des Anodenkupfers.

Es handelt sich also beim Gebrauch des Kupfervoltameters darum, die der Bildung der Cuproionen günstigen Bedingungen möglichst zu vermeiden, wenn nicht andere Gründe es verbieten. — Zunächst ist die Konzentration der Voltameterlösung nicht zu klein zu wählen, da eine von vornherein zu schwache oder durch Kupferabscheidung zu schnell an Kupferionen verarmende Lösung die Gefahr bietet, dass das Kupfer schwammig ausfällt; zwar ist höhere Konzentration der Bildung von Cuproionen günstig, doch ist die Menge derselben bei Stromdichten über 0,05 Amp./qdm schon sehr gering, und verschwindet so gut wie ganz, wenn man nicht unter 0,5 Amp./qdm herabgeht. — Die Bildung von Cuproionen sollte theoretisch ganz aufhören, wenn die Lösung an ihnen gesättigt ist; doch werden sie bei Luftzutritt immer wieder zu Cupriionen oxydirt; in saurer Lösung entsteht Cuprisulfat

$$2\,\overset{+}{Cu} + 2\,\overset{+}{H} + 2\,\overset{--}{SO_4} + O = 2\,\overset{++}{Cu} + 2\,\overset{--}{SO_4} + H_2O$$

in neutraler Lösung basisches Kupfersulfat

$$2\,\overset{+}{Cu} + 2\,\overset{+}{H} + 2\,\overset{-}{OH} + O + \overset{--}{SO_4} = H_2O + Cu(OH)_2,\ CuSO_4.$$

Den hierdurch entstehenden Fehler in seiner Abhängigkeit von der Stromdichte hat Cannon[1] schon früher festgestellt, dass nämlich zwischen den Angaben zweier Kupfervoltameter, von denen das eine

1) Proc. Roy. Soc. **55.** 66 (1894).

an der Luft, das andere im hochluftverdünnten Raum stand, bei der Stromdichte 1 Amp./qdm kein Unterschied zu merken war, jedoch bei Dichten von 0,7—0,27 unter Luftzutritt 0,05—0,13 % weniger Kupfer als bei Luftabschluss abgeschieden wurde. Da der Einfluss des O_2 am stärksten in der Nähe der Oberfläche ist, soll man die Elektroden ganz untertauchen. (Zuleitung [isolirter?] Platindraht).

Ferner ist ein Zusatz von Schwefelsäure zweckmässig; erstens beeinträchtigt dieselbe die Bildung von Kuproionen; zweitens würde in neutraler Lösung das etwa entstehende Cuprosulfat hydrolytisch gespalten werden und Kupferoxydul sich niederschlagen, und es würde die Kathode eine zu grosse Gewichtszunahme erfahren, da der gleiche Strom 2,25 mal so viel Kupferoxydul zu erzeugen als Kupfer niederzuschlagen vermag (knospiges Aussehen des Kupferniederschlages). Die Elektrodenoberfläche und dadurch auch die Stromdichte werden ungleichmässig, was wiederum erhöhte Bildung von Cuproionen veranlasst. Wie eine Versuchsreihe zeigt, giebt eine neutrale Lösung schon bei solchen Stromdichten erhebliche Fehler, wo eine saure Lösung noch völlig befriedigende Resultate liefert. — Das Ansäuern hat den weiteren grossen Vortheil, dass der Widerstand des Instruments und demgemäss sein Spannungsverbrauch verkleinert ist, was bei analytischen Messungen oft von Bedeutung ist. Um jedoch durch den H_2SO_4-Zusatz die Löslichkeit des $CuSO_4$ nicht zu sehr herabzudrücken, schlägt Verfasser Lösungen vor, die in Bezug auf beides normal sind. Der Fehler, der durch Auflösen des Kupfers unter dem Einfluss der Luft entsteht, ist untergeordneter Natur; $^1/_1$ normale H_2SO_4 löste unter gleichen Bedingungen ebensoviel wie $^1/_{1000}$ normale Lösung. Vielleicht wird der Sauerstoff durch die Kuproionen ganz in Anspruch genommen. Da bei schwach saurem Elektrolyten das Kupfer ausserdem noch dazu neigt, knospig zu werden und an den Rändern „auszublühen", so ist der von Vanni gemachte Vorschlag, nur schwach anzusäuern, nicht zu befolgen. —

Wirksam für die Genauigkeit des Cu-Voltameters ist der Vorschlag Oettels, Alkohol hinzuzusetzen. Die Wirkung des Alkohols erklärte Oettel durch die Reduktion der entstandenen Ueberschwefelsäure an der Anode, bevor sie zur Kathode gelangt und durch den Strom reduzirt wird. Dies kann jedenfalls aber nur bei Pt-Anoden stattfinden. Verfasser erklärt sie dadurch (mit Beistimmung von Oettel), dass der Alkoholzusatz die Dissociation des $CuSO_4$, demgemäss die Konzentration der Cupriionen zurückdrängt (was auf die Bildung der Cuproionen ungünstig wirkt), ohne dass deshalb die Konzentration des $CuSO_4$ eine wesentliche Aenderung zu erleiden brauchte. Viel-

leicht bindet der Alkohol auch einen Theil des Luftsauerstoffes. Die Stromdichte bleibt trotzdem nicht gleichgültig, wie folgende Versuchsreihe zeigt (1000 g H_2O, 150 g $CuSO_4$, 50 g H_2SO_4, 50 g C_2H_5OH)

Stromstärke in Amp.	Stromdichte in Amp./qdm	Zeitdauer des Versuchs in Stunden	Kupfer im Kupfervoltameter	Kupfer, entprechend dem Silber im Silbervoltameter	Unterschied beider
0,05	0,39	5	0,2807	0,2808	— 0,0001
0,025	0,20	6	0,1626	0,1624	+ 0,0002
0,01	0,8	14	0,1584	0,1593	— 0,0009
0,0054	0,4	17	0,1024	0,1029	— 0,0005
0,025	0,05	6	0,1578	0,1596	— 0,0018
0,005	0,04	14	0,0745	0,0777	— 0,0035
0,005	0,01	15	0,0756	0,0829	— 0,0073

Um nun auch ganz kleine Strommengen genau messen zu können, verschliesst Verfasser das Voltameter, und führt langsam einen Strom von gut gereinigtem Wasserstoff hindurch. Als Kathode dient ein Platinblech, dem auf beiden Seiten gleich grosse Kupferanoden gegenüberstehen. Letztere sind mit Pergamentpapier umwickelt, damit von den gebildeten Cuproionen durch Bewegung der Flüssigkeit möglichst wenige zur Anode kommen und hier in Cupriionen zurückverwandelt werden. Alkohol ist unnöthig, und die Konzentration ist in Bezug auf $CuSO_4$ $^1/_{10}$—$^1/_{20}$ normal, auf H_2SO_4 jedoch $^1/_1$ normal gewählt. Folgende Tabelle vergleicht die Angaben eines solchen Voltameters mit denen eines Silbervoltameters.

Stromstärke in Amp.	Stromdichte in Amp./qdm	Zeitdauer des Versuchs in Stunden	Kupfer im Kupfervoltameter	Kupfer, entsprechend dem Silber im Silbervoltameter.	Unterschied beider
0,05	0,36	5	0,2810	0,2808	+ 0,0002
0,025	0,18	6	0,1626	0,1624	+ 0,0002
0,01	0,1	14	0,1594	0,1593	+ 0,0001
0,0054	0,05	17	0,1030	0,1029	+ 0,0001
0,0025	0,024	über Nacht	0,0420	0,0425	— 0,0005
0,0010	0,05	„ „	0,0162	0,0164	— 0,0002
0,00025	0,025	etwa 40	0,0115	0,0122	— 0,0007

Wird der Elektrolyt mit Cuprosulfat gesättigt, so wird der Fehler noch kleiner, wie einige, sonst unter den ungünstigsten Be-

dingungen angestellte Versuche zeigen. Die Lösung war in Bezug auf $CuSO_4$ 2normal, auf H_2SO_4 $^1/_{100}$ normal, und war durch mehrstündige Elektrolyse an der Luft mit 0,1 Amp./qdm bei 100° mit Cuprosulfat gesättigt.

Stromstärke in Amp.	Stromdichte in Amp./qdm	Kupfer im Kupfervoltameter	Kupfer, entsprechend dem Silber im Silbervoltameter	Unterschied beider
0,0025	0,003	0,0420	0,0419	+ 0,0001
0,0010	0,0012	0,0181	0,0178	+ 0,0003

Das Bestreben, die Stromdichten möglichst gross zu wählen, darf nicht zum Ueberschreiten gewisser Grenzen führen, die von der Konzentration abhängen, weil das Cu bei zu grossen Kathodenstromdichten schwammig ausfällt, wie folgende Tabelle zeigt:

C_{CuSO_4}	$C_{H_2SO_4}$	Stromdichte in Amp./qdm	Beschaffenheit des Kathodenkupfers
2	—	13	Stellenweise pulverig.
2	—	10	Dicht, hellroth.
1	1	7	Pulverig.
1	1	4	Fest anhaftend, hellroth.
0,25	—	1,0	Dunkelroth, pulverig.
0,25	—	0,7	Schön hellroth.
0,25	1	1,8	Dunkelroth, pulverig.
0,05	—	0,3	Desgl.
0,05	—	0,15	Hellroth, fest haftend.

Bestimmung aus dem Gewichtsverlust der Anode ist ungenau, weil erstens durch Korrosionserscheinungen leicht mechanische Verluste entstehen, andererseits eine Lösung des Cu zu Cuproionen durch Versuche wahrscheinlich gemacht ist, die durch Säure zwar beschränkt, aber nicht ganz verhindert wird.

Von H. Danneel[1] wurde das von Herroun vorgeschlagene Jodvoltameter einer Prüfung unterzogen (Anode Platinblech auf dem Boden eines Becherglases, Kathode amalgamirter Zinkstab, 10 bis 15 prozentige Zinkjodidlösung. Das Jod wird mit $Na_2S_2O_3$ titrirt). Die Resultate waren ziemlich genau.

In derselben Arbeit befindet sich ein Vorschlag, die Unbequemlichkeit der Wägung des Hg vor und nach dem Versuch in dem

1) Zeitschr. f. Elektrochem. 4. 154.

von Bolton beschriebenen Quecksilbervoltameter zu vermeiden.[1] Die Kathode, ein kleines mit Hg gefülltes Glasgefäss, hängt mittels eines mit Platinschwarz überzogenen feinen Platindrahtes an einer Mohrschen Wage, an der die Gewichtszunahme direkt während der Analyse abgelesen werden kann. Dem Auftriebe kann durch eine einfache Korrektion (Multiplikation mit dem Verhältniss des spezifischen Gewichts des Quecksilbers zu der Differenz der spezifischen Gewichte Quecksilber-Lösung) Rechnung getragen werden. Ein Vergleich mit dem Silbervoltameter ergab eine gute Uebereinstimmung. Das Voltameter kann jedoch nur bei kleinen Stromdichten verwandt werden, da sich bei grösseren die Anode mit einer unlöslichen Salzschicht überzieht. In einer Briefkastennotiz bemerkt hierzu Sanford[2], dass die verwendete Merkuronitratlösung sich bei langem Stehen theilweise zu Merkurinitrat oxydire, was zu Fehlern Anlass gebe. Wäre dies der Fall (bei Berührung der Lösung mit metallischem Quecksilber völlig ausgeschlossen), so müsste man immer frisch bereitete Lösungen verwenden.

Dem Kapillarelektrometer ist eine ausführliche Arbeit von U. Behn[3], „Ueber die Vorgänge im Kapillarelektrometer", gewidmet. Nach der Leitungsstromtheorie der elektrischen Polarisation befindet sich im unpolarisirten Kapillarelektrometer auf beiden Hg-Menisken eine Hg-Salzhaltige Schicht; durch kathodische Polarisation sinkt die Konzentration, was eine Zunahme der Oberflächenspannung hervorruft; das Maximum der Oberflächenspannung wird erreicht, wenn alles Hg-Salz verschwunden ist. Diese Anschauung experimentell zu stützen, ist Gegenstand der Arbeit. Zunächst fand Verfasser, dass sich zwei Hg-Menisken unter H_2S enthaltender Schwefelsäure mit einer braunen Schicht überzogen, wenn sie sich selbst überlassen blieben, im Zustande des Maximums der Oberflächenspannung aber blank blieben. Ferner untersuchte Verfasser, ob die durch den Polarisationsstrom an der Kathode niedergeschlagene Menge Quecksilber dem Faradayschen Gesetz gehorcht, und welches die Zersetzungsprodukte an den Elektroden sind. Rührt man die an eine unterhalb des Polarisationsmaximum liegende elektromotorische Kraft angeschlossene Quecksilberoberfläche, so erreicht man sowohl, dass sich der Polarisationsstrom vergrössert (auf Null konnte die Polarisation in den Versuchen des Verfassers durch Rühren nicht herabgedrückt werden), als auch, dass immer neue Flüssigkeitstheile

1) Zeitschr. f. Electrochem., **4.** 155.
2) ib. 263.
3) Wied. Ann. **61.** 748—759.

mit der Oberfläche in Berührung kommen, und es bilden sich so die Zersetzungsprodukte in genügender Menge und können untersucht werden. Um nun dem Falle des Kapillarelektrometers möglichst nahe zu kommen, muss man der ganzen Flüssigkeit eine Zusammensetzung geben, wie sie die Säure des Kapillarelektrometers unmittelbar an der Quecksilberoberfläche hat, d. h. mit Hg_2SO_4 sättigen. (Eine gesättigte Hg_2SO_4 erhält man nämlich, wenn man Quecksilber mit H_2SO_4 schüttelt, was diese Annahme gerechtfertigt erscheinen lässt.) Für die eigentlichen Versuche wurden zwei Bechergläser durch einen Heber verbunden, der eine Thonplatte enthielt, und mit zwei Silbervoltametern zusammen elektrolysirt; Spannung 0,37 Volt. Der Inhalt der Bechergläser, Quecksilber mit Lösung, wurde gerührt. Die untersuchten Kombinationen waren

$$-Hg \mid H_2SO_4 + Hg_2SO_4 \mid H_2SO_4 \mid Hg + \quad \text{und}$$
$$-Hg \mid H_2SO_4 + Hg_2SO_4 \mid H_2SO_4 + Hg_2SO_4 \mid Hg +$$

Die Säure hatte das spezifische Gewicht 1,05. Verfasser giebt an, dass die von ihm verwandte Spannung im ganzen 0,5—0,6 Volt betrage; er rechnet zu der Spannung von 0,37 Volt zweimal die Spannung 0,07 Volt, als derjenigen der Kombination Pt | $AgNO_3$ | Ag des Silbervoltameters, mit der Bemerkung, dass diese E. M. K. wahrscheinlich nur im Anfange der Versuche vorhanden sei. (Dies wird wohl sicher nur im Anfang der Fall sein, beim weiteren Verlauf jedoch wird eine durch Elektrolyse bewirkte Konzentrationsverschiebung in dem Voltameter elektromotorisch wirksam werden, wenn auch wegen der kleinen Ströme nur sehr gering.) Jedenfalls aber blieb die Spannung unterhalb der zur Bildung des Maximums der Oberflächenspannung nöthigen (bei H_2SO_4 von 1,05 spez. Gewicht beträgt dieselbe etwa 0,8 Volt). Nach Beendigung der 8—14 Stunden dauernden Versuche wurden die Flüssigkeiten analysirt. Bei Kombination II konnte sowohl der Verlust der Anode als auch der Zuwachs der Kathode bestimmt werden, bei Kombination I nur letzterer, da die Hg-Oberfläche der Anode Krystalle festhielt, die sich nicht entfernen liessen. — Es zeigte sich, dass die gefällte Silbermenge zu der gelösten Quecksilbermenge etwa im Verhältniss 108 : 200 (nicht 108 : 100) stand. Das Hg wird also zu Oxydulsalz gelöst. Ferner beträgt das Verhältniss des aus den Silbervoltameterangaben berechneten Hg zu dem an der Kathode niedergeschlagenen, im Mittel 100 : 94 (die Werthe schwanken zwischen 91 und 98); mit den an der Anode gelösten Hg-Mengen und den Angaben der Voltameter herrscht gute Uebereinstimmung. Verfasser meint, dass Wasserstoff in Freiheit gesetzt wurde, der anderweitige Reaktionen einging; einige Male wurden geringe Mengen

H_2O_2 nachgewiesen. (Jedenfalls nur Spuren.) Kombination II ist einfach ein Quecksilbervoltameter mit Oxydulsulfat als Lösung. Nach Versuchen des Referenten, Seite 24, (vergl. auch Bolton,[1]) der die niedergeschlagenen Quecksilbermengen direkt wog, entsprechen die Angaben eines Merkuronitratvoltameters recht genau dem Faradayschen Gesetz. Verfasser bestimmte den Gehalt der getrennten Flüssigkeiten an Hg durch Fällung mit H_2S. Da bekanntlich, wie auch Verfasser erwähnt, H_2S in Merkurosalzen ein Gemisch von HgS und Hg oder ein basisches Salz fällt, Verfasser jedoch den Niederschlag nur als HgS in Rechnung setzte, so wäre es denkbar, dass beide Analysen, sowohl der Anoden- als der Kathodenflüssigkeit, weniger Hg finden liessen, als vorhanden war. Dann ist vielleicht der Gehalt der Anodenflüssigkeit um eben so viel zu hoch, als derjenige der Kathodenflüssigkeit zu niedrig, was sich wohl ungezwungen durch Konzentrationsverschiebungen durch die Elektrolyse erklären liesse). Zum Schluss führt Verfasser einige interessante Messungen von elektromotorischen Kräften der Kombination

$$\underbrace{Hg \mid H_2SO_4}_{1} \mid \underbrace{H_2SO_4 + Hg_2SO_4 \mid Hg}_{2}$$

an, wobei einmal ruhendes Hg, einmal Strahlelektroden benutzt wurden.

Hg-Strahl in 1, Hg-Strahl in 2 = 0,77 Volt,
Hg-Strahl in 1, ruhendes Hg in 2 = 0,77 „
Ruhendes Hg in 1, Hg-Strahl in 2 = 0,06 „
„ „ in 1, ruhendes Hg in 2 = 0,05 „

In 2 ist also der Zustand des Hg ohne Belang, nicht aber in 1, wie zu erwarten war, da in 2 das Hg immer von Hg_2SO_4-Lösung bespült ist, in 1 jedoch nur in ruhendem Zustande. (Die Spannung in den letzten zwei Versuchen ist jedenfalls durch Fortdiffundiren des Salzes von der Elektrode 1, und demgemässe geringere Konzentration, als in der Lösung 2 zu erklären.)

Leitfähigkeit und Dissociation.

Eine erschöpfende Uebersicht über alle bisher bekannten und einige neue Methoden der Messungen von Widerständen (auch Kapazitäten und Induktionen) enthält ein Artikel von H. A. Rowland: „Elektrische Messungen mit Wechselströmen.“[2] Es

1) Zeitschr. f. Elektroch. **2.** 73 (1895).
2) Amer. Journ. of. Science **154.** 420—468.

sind von 26 Methoden Schemata, Berechnungen und bei einigen kritische Bemerkungen über Brauchbarkeit und Genauigkeit mitgetheilt.

Die bei weitem am meisten angewandte und wegen ihrer Genauigkeit und Einfachheit auch brauchbarste Methode zur Messung elektrolytischer Widerstände, die Kohlrausch'sche, hat von ihrem Erfinder, F. Kohlrausch, eine weitere Durcharbeitung in dem Aufsatz „Ueber platinirte Elektroden und Widerstandsbestimmung“ [1] erfahren. Verf. empfiehlt zunächst als Platinirungsflüssigkeit die von Lummer und Kurlbaum vorgeschlagene Lösung aus 1 Platin-Chlorid, 0,008 Bleiacetat und 30 Wasser bestehend; die damit platinirten Elektroden fallen durch besonders gutes Telephonminimum auf und man kann mit denselben Widerstandsgefässe von kleiner Widerstandskapazität mit Hülfe von gut leitenden Flüssigkeiten bestimmen, ohne dass das Telephonminimum verwaschen wird. Kleine Widerstände, verglichen mit solchen von etwa 15 facher Widerstandskapazität gaben auf $^1/_2$ % übereinstimmende Verhältnisswerthe, ob sie beide mit Na Cl-Lösung oder mit etwa 100 mal schlechter leitendem Leitungswasser gefüllt waren. So fällt die Nothwendigkeit grosser Elektrodenflächen mit ihren Unbequemlichkeiten fort, da $^1/_2$ qcm grosse Elektroden, etwa $^1/_2$ Stunde in abwechselnder Richtung mit der Lummer-Kurlbaum'schen Lösung platinirt, bei Widerständen bis zu 20 Ω abwärts noch ein brauchbares Minimum, d. h. eine Sicherheit der Einstellung auf $^1/_{1000}$ geben. Bei 50 Ω war das Tonminimum für alle praktischen Zwecke genügend, bei 100 und 200 Ω sehr gut. Verf. schlägt folgende Formen von Widerstandsgefässen vor.

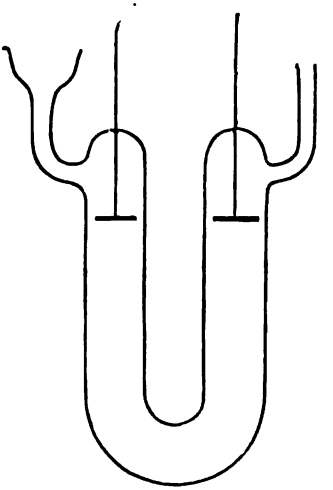


Fig. 15.

1. Gefässe mit feststehenden Elektroden. Fig. 15. Eine Wulst von Wachskolophoniumkitt dient dazu das Verbiegen der Zuleitungsdrähte und das dadurch hervorgerufene Springen des Glases zu vermeiden. Die nicht zu engen Ansatzöhren zum Eingiessen der Flüssigkeit bezw. Entweichen der Luft sind in der Ebene der Rohrbiegung gezeichnet, in Wirklichkeit stehen sie senkrecht zu derselben und nach derselben Seite. Um gut leitende Flüssigkeiten zu messen, verlängert man das U-Rohr.

1) Wied. Ann. **60.** 315—332.

2. Gefässe für kleine Flüssigkeitsmengen (Fig. 16), leicht selbst herzustellen und im Bade anzuwenden wegen der Joule'schen Wärme. Die Zuleitungen bestehen nur unten aus Platin. Zur Füllung reicht 1 ccm Flüssigkeit aus. Wiederholtes Einsetzen derselben Elektrode bis zum Anschluss an die verengten Glaswände lieferte Widerstandskapazitäten, welche auf weniger als 1 ‰ konstant waren.

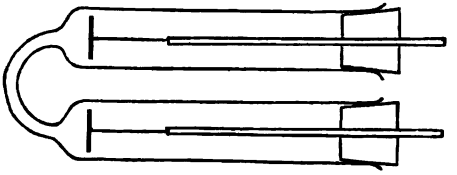


Fig. 16.

3. Die Verwendbarkeit der Tauchelektroden[1] wird durch diese wirksame Platinirung ebenfalls entsprechend erweitert. Zwei gut planirte Drähte, ½ mm dick, 1 cm lang aus einer Doppelkapillare heraustretend, geben ein noch brauchbares Minimum bis zu 50 Ω abwärts.

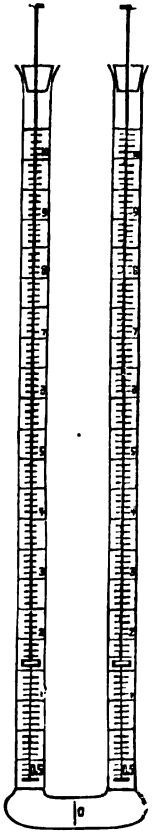


Fig. 17.

4. Widerstandsgefässe mit verschiebbaren Elektroden lassen sich jetzt bequem für gut leitende Flüssigkeiten verwenden, da sie keine so grossen Dimensionen mehr verlangen. Man versieht U-Rohre mit einer Anzahl Marken, so dass jede Marke eine runde Zahl für die Widerstandskapazität bedeutet. Verfügt man über 5 Rohre, so dass 1 ccm 5, 10, 20, 40 resp. 60 Einheiten enthält, so werden sich mit dem gebräuchlichen Brückendraht und Vergleichswiderständen von 100 und 1000 Ω für alle Salze und starken Säuren in Lösungen von 1 % an bis zu den stärksten Konzentrationen immer geeignete Verhältnisse für die Messungen herstellen lassen.

5. Skalenrohre (Fig. 17). Hier kann Brückendraht und Rheostat fortfallen und das Leitvermögen kann bis auf einen runden Faktor abgelesen werden. Man verzweigt den Wechselstrom des Induktoriums durch zwei gleiche Widerstände; an den einen schliesst sich der verstellbare Flüssigkeitswiderstand, an den anderen ein bekannter Widerstand w. Die Elektroden werden so weit verschoben, dass das Telephon schweigt und der Widerstand der zu untersuchenden Flüssigkeit $= w$ ist. Die Skalenbezifferung giebt die Widerstandskapazität C, bei welcher die Säule den Widerstand w hat, also ist die Leitfähigkeit $K = \frac{C}{w}$ sofort zu berechnen.

1) Vergl. dieses Jahrbuch **1**, 57.

Sollten sich die Elektroden schwer benetzen, was häufig vorkommt, so sind sie mit Alkohol zu waschen. Die Reinigung der Elektrodenplatten vor dem Platiniren ist dieselbe, wie gewöhnlich, nach dem Platiniren dagegen ist ein sehr sorgfältiges Auswaschen nöthig. Es wird sich oft empfehlen, besonders bei den kleinen Gefässen, an den einen Pol des Induktoriums einen Ballastwiderstand (von 1000 Ω und mehr) einzuschalten, um den Messstrom abzuschwächen. Man wird jedoch bei grossem Ballast bemerken, dass sich zuweilen über das Minimum ein Geräusch von unbestimmter Tonhöhe superponirt (vielleicht unregelmässige statische Ladungen des Telephons), was man dadurch vermeidet, dass man die Leitung zwischen Ballast und Brücke zur Erde ableitet.

Eine Methode zur Widerstandsbestimmung unter „Verwendung schneller elektrischer Schwingungen in der Brückenkombination", die durch Polarisationskapazität verursachte Störungen völlig vermeiden lässt, beschreibt W. Nernst.[1] Zur Erzeugung der schnellen Wechselströme dient die oscillatorische Entladung einer Leidener Flasche, als Indikator im Brückenzweig eine Funkenstrecke oder eine Vakuumröhre. Verf. zeigt, dass man mit dieser Anordnung in ähnlicher Weise, wie mit der bekannten Telephonbrücke, Leitfähigkeiten, Dielektricitätskonstanten und Selbstinduktionen bestimmen kann. Die benutzten Wechselströme hatten eine Frequenz von 1 bis 10 Millionen. Die erhaltenen Werthe waren in Uebereinstimmung mit den für langsamere Schwingungen gefundenen, was besonders für die elektrolytische Leitfähigkeit von Interesse ist.

Auf ähnlichem Prinzip beruhen die Messungen von F. W. Richards und S. Trowbridge.[2] „Ueber den Einfluss grosser Stromstärken auf die Leitfähigkeit von Elektrolyten." Verf. haben[3] eine Methode beschrieben, Widerstände von Gasen durch Messung der Dämpfung von elektrischen Oscillationen zu bestimmen. Sie haben gefunden, dass der Widerstand der Gase sehr von der Stromstärke abhängt. Sie wenden in dieser Notiz dieselbe Methode auf Elektrolyte an und finden, dass hier der Einfluss verschwindet, wie zu erwarten war. Ihre Methode giebt jedoch auch dort, wo die Kohlrausch'sche Methode versagt (Polarisation, Unreinheit der Elektroden), richtige Werthe. So zeigte letztere bei der Messung einer konzentrirten Kupfersulfatlösung mit Kupferelektroden 10 Ohm, erstere 4 Ohm; als jedoch die Elektroden sorgfältig gereinigt und elektro-

1) Wied. Ann. **60.** 600—624.
2) Am. J. of. Science (4) **3.** 391—393.
3) l. c. 327.

lytisch verkupfert wurden, ergab auch die Kohlrausch'sche Methode 4 Ohm Widerstand. Verfasser heben hervor, dass ihre Methode nur annähernde Werthe giebt.

Dasselbe Resultat wie Nernst, dass die mit Wechselströmen von $1{,}3 \times 10^8$ Schwingungen gemessenen Widerstände von Elektrolyten mit denjenigen für Gleichstrom innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmen, erhielt A. Erskine („Ueber das elektrische Leitvermögen der Elektrolyte für sehr schnelle elektrische Schwingungen")[1] nach einer etwas anderen Methode. Er benutzte die von Thomson aufgestellte Theorie über die von Leitern hervorgebrachte Schirmwirkung und den daraus zu ziehenden Schluss, dass die Dicke eines Elektrolyten, welche eine bestimmte Schirmwirkung hervorbringt, dem spezifischen Widerstande proportional ist.

Ueber Versuche, elektrolytische Widerstände mit Gleichstrom zu messen, handelt eine Arbeit von R. Malmström,[2] „Ueber die Messung grosser elektrolytischer Widerstände mit Gleichstrom," in der zunächst nachgewiesen wird, dass eine von Wiedemann angegebene Methode, (Messung des Widerstandes durch den Ausschlag eines geaichten Galvanometers in einem aus Element, Bad, Galvanometer bestehenden Stromkreis; Widerstand des Bades und Spannung des Elementes sind so gewählt, dass Widerstand des übrigen Stromkreises und die Polarisation dagegen zu vernachlässigen sind), zu erheblichen Fehlern Anlass geben kann. Verfasser selber beschreibt eine andere Methode unter Benutzung der gewöhnlichen Brückenkombination. Der Brückenstrom wird immer nur so kurze Zeit geschlossen, dass man den Sinn des Galvanometerausschlages bestimmen kann, dass aber Polarisation so gut wie gar nicht eintritt; vor dem Widerstandsgefäss wird wegen der Ungleichheit der Elektroden jedesmal kommutirt. Bei Anwendung platinirter Elektroden von ca. 121 qcm Oberfläche lassen sich Widerstände über 1000 Ohm ohne Schwierigkeit und auf einige $^0/_{00}$ richtig messen, Widerstände von einigen Hunderttausend Ohm lassen sich schon wie Drahtwiderstände behandeln, auch ohne dass die Elektroden platinirt sind. Unter 500 Ω werden die Resultate bei 121 qcm grossen Elektroden schon fehlerhaft in Folge der Polarisation. Die Methode ist insbesondere für technische Zwecke brauchbar.

Denselben Zweck verfolgen W. Stroud und J. B. Henderson[3] durch eine Arbeit „Eine Methode von hinreichender Genauig-

1) Wied. Ann. **62.** 454—459.
2) Zeitschr. phys. Chem. **22.** 331—335.
3) Phil. Mag. **43.** 19—27.

keit zur Messung von elektrolytischen Widerständen mit Gleichstrom". Die Methode bezweckt die Polarisation zu eliminiren (nach Kohlrausch), durch Anwendung einer zweiten Zelle mit gleicher Plattengrösse und demselben Elektrolyten; die Verschiedenheiten in der Polarisation werden durch Anwendung grosser Spannungen und grosser Widerstände möglichst unwirksam gemacht. Das Schema ist durch untenstehende Figur leicht verständlich. r sind gleiche Widerstände, C und c Bäder, die, abgesehen von der Länge des elektrolytischen Leiters, vollkommen gleich sind. Durch den Widerstandskasten R wird der Galvanometerstrom auf Null regulirt. Es ist dann $C = c + R$. Verfasser verwandten Spannungen von 30 Volt, Widerstände von der Grössenordnung 10^4 Ohm und Vergleichswiderstände r von 1000 Ω. Verfasser haben mit dieser Methode $^1/_5$ mol KCl-Lösungen untersucht. Die Unterschiede unter verschiedenen Messungen (mit abwechselnder Stromrichtung) desselben Präparates überstiegen nicht 1,5 $^0/_{00}$. Messungen mit auf verschiedenem Wege dargestellten Präparaten ergaben 4 $^0/_{00}$ Verschiedenheit; sie fanden für die molekulare Leitfähigkeit 1,0055, 1,0122, 1,0083 $\times 10^{-8}$, während Kohlrausch 1,009 $\times 10^{-8}$ berechnet. Die Methode ist unbequemer und weit ungenauer als die Kohlrausch'sche.

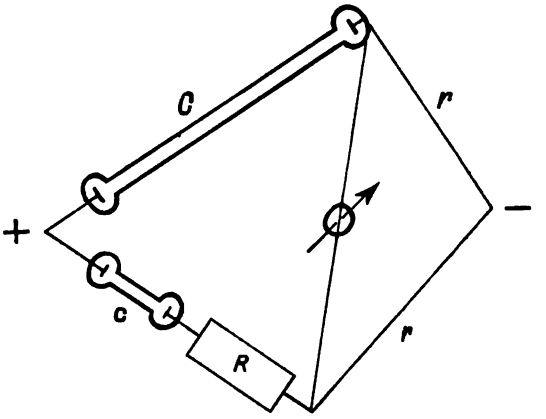


Fig. 18.

Die Temperatur von Elektrolyten an der Oberfläche sehr kleiner Elektroden haben F. Richarz und W. Ziegler[1] gemessen und gefunden, dass die Temperatur mit der Stromstärke des elektrolysirenden Stromes stieg, um bei 6—6,5 resp. 5—5,5 Amp. (an 0,35 bez. 0,1 mm dickem Draht) bei Schwefelsäure, und 3,0 bis 3,5 bez. 3,5—4 Amp. bei Salpetersäure den Siedepunkt zu erreichen, bemerkbar an einem dem Leidenfrost'schen ähnlichen Phänomen. — Berechnet man aus den Dimensionen der Zelle den Widerstand für Temperaturen, die in der Mitte zwischen denen der Elektroden liegen, so erhält man ein starkes Sinken des Widerstandes mit der Stromstärke von 0,5—6,5 Amp., in einem Falle z. B. von 0,8—0,3 Ohm. Hieraus

1) Wied. Ann. **63.** 261—267.

lassen sich wiederum die Fehler berechnen, die bei Polarisationsmessungen unter Zugrundelegung des Ohm'schen Gesetzes auftreten, wenn w unabhängig von i angenommen wird. Dieselben sind so gross, dass es durchaus erklärlich wird, wenn diese Messungen z. B. 5,0 Volt Polarisationsspannung angeben in Fällen, wo der Pendelunterbrecher ein Maximum von 2,9 Volt anzeigt.

Eine rechnerische Behandlung hat das Kapitel der Leitfähigkeiten von mehreren Seiten erfahren, sowohl um die Absolutwerthe der Leitfähigkeit und die mit ihr zusammenhängenden Eigenschaften mit anderen physikalischen Eigenschaften der Lösungen zu vergleichen, wie auch besonders die Leitfähigkeit gemischter Salze aus denjenigen ihrer Komponenten zu erschliessen.

Ueber die Beziehung der physikalischen Eigenschaften wässeriger Lösungen zu ihrem Ionisationszustande stellt Mac. Gregor[1] folgende Betrachtungen an. Ist a der Dissociationsgrad (ber. aus der Leitfähigkeit) einer Lösung von n g-Aequivalenten in der Volumeinheit, so findet sich für irgend eine physikalische Eigenschaft, die für reines Wasser den Zahlenwerth P_w hat, die Beziehung

$$P = P_w + k(1 - a)n + l a n;$$

k und l sind Konstanten; $k(1 - a)n$ berücksichtigt den Einfluss der nichtdissociirten Moleküle. Berechnet und mit Beobachtungen anderer Forscher verglichen wurden Werthe für Dichte, thermische Ausdehnung, Viskosität und Oberflächenspannung, und gute Uebereinstimmung gefunden. Für Lösungsgemische, deren Dissociationsgrad nach Arrhenius berechnet wird, lässt sich eine ähnliche Formel mit vier Constanten aufstellen.

Eine mathematische Behandlung der „Konzentrationsverschiebungen durch Elektrolyse im Innern von Lösungen und Lösungsgemischen“ lieferte F. Kohlrausch.[2] Ist eine Lösung überall von gleicher Beschaffenheit, so wird sie durch Ionenwanderung nicht verändert, wenn wir von den durch die Vorgänge an den Elektroden oder Diffusion etc. hervorgerufenen Veränderungen absehen. Ist sie jedoch verschiedenartig an verschiedenen Orten, so bedingt Ionenwanderung auch Konzentrationsverschiebung, und zwar bei Gemischen immer, bei einzelnen Elektrolyten nur dann, wenn das Wanderungsverhältniss der Ionen von der Konzentration abhängt. Aus diesen Vorgängen lassen sich für verdünnte Lösungen eine Anzahl Sätze mathematisch ableiten, die für die Theorie der Elektrolyse von grosser Bedeutung sind.

1) Transact. of the Nova Scot. Inst. of Science **9**. Sess. (1896/97) S. 219—245.
2) Wied. Ann. **62**. 209—239.

Die Berechnung der Leitfähigkeiten von Gemischen ist von mehreren Seiten in Angriff genommen worden. E. v. Stackelberger behandelt in einer Arbeit: „Ueber die Vertheilung des Stromes auf mehrere Ionen in einer Lösung[1]“ den von Hittorf aufgestellten, jedoch nur durch die Bestimmung der Ueberführungszahlen von KCl- und KI-Lösungen von ihm bestätigten Fundamentalsatz, dass jedes Salz einen der Leitfähigkeit proportionalen Theil des Stromes fortführt. Es wird die zur Kathode gewanderte Ionenmenge ΔN_a eines Gemisches, enthaltend die Stoffe a und b (N_a ist die ursprüngliche Ionenmenge vom Körper a und u_a seine Geschwindigkeit) aus der Formel:

$$\Delta N_a = E \frac{N_a u_a}{\Sigma N u},$$

und ΔN_b aus der analogen Formel berechnet.

Von Mac Gregor[2] ist das Problem der Leitfähigkeit von Gemischen mehr allgemein behandelt worden. Er giebt eine allgemeine Berechnungsweise, um aus der Leitfähigkeit der Lösung eines einfachen Salzes diejenigen von Salzgemischen zu finden, und zwar: 1. für zwei Elektrolyte mit gemeinsamem Ion; 2. ohne solches; 3. für beliebig viele Elektrolyte mit gemeinsamem Ion; 4. für drei Elektrolyte ohne gemeinsames Ion; 5. für beliebig viele Elektrolyte ohne gemeinsames Ion; 6. desgleichen, wenn sie sich gegenseitig zersetzen. — Zur Bestätigung der Berechnungen werden Messungen von Bender an NaCl- und KCl-Mischungen, sowie von Mac Intosh an HCl- und NaCl-Mischungen herangezogen (vergl. d. Jahrb. **3.** S. 6).

Zur weiteren Bestätigung dieser Berechnungsweise dient eine Arbeit von E. H. Archibald: „Ueber die Berechnung der Leitfähigkeit von wässerigen Lösungen enthaltend Natrium- und Kaliumsulfat.“[3] In diesem Falle ist die Leitfähigkeit nach der Formel

$$\frac{1}{p\,(v+v')}\left(a\,n\,\mu_\infty\,v + a'\,n'\,\mu'_\infty\,v'\right)$$

zu berechnen, worin n und n' Grammäquivalente pro Volumeinheit, v und v' die Volumina der beiden Lösungen, p das Verhältniss des Volumens der Mischung zu der Summe $v + v'$, μ_∞ und μ'_∞ die Molekularleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung unter den Verhältnissen, in denen sie in der Lösung existiren, und a und a' die Dissociationskoeffizienten bedeuten. Salze und Wasser wurden sorg-

1) Zeitschr. phys. Chem., **23.** 493—496.
2) Trans. of the Roy. Soc. of Canada Sect. **3.** (2) 65—82.
3) Trans. of the Nova Scot. Inst. of science. Vol. **9.** S. 291—301.

fältig gereinigt (für letzteres $\mu = 0{,}9 \times 10^{-10}$), die Mischungen analysirt, und die Leitfähigkeiten nach der Kohlrausch'schen Methode bei 18° gemessen. $1/p$ ist hinreichend genau gleich 1 zu setzen. Die Versuchsergebnisse sind in einer grösseren Tabelle zusammengefasst; eine zweite Tabelle über die Abhängigkeit der Ionenkonzentration von der Verdünnung dient für die Berechnung der Werthe nach obiger Formel. Es zeigt sich, dass die Uebereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Werthen eine sehr gute ist (für verdünntere Lösungen bis ca. 0,3 %) und die Abweichungen in Bezug auf das Vorzeichen variiren. Erst bei grösseren Konzentrationen steigen die Differenzen und die beobachteten Leitfähigkeiten bleiben hinter den berechneten zurück; z. B. für eine Mischung von

$\frac{1}{2}$ $K_2SO_4 = 0{,}9441$, $\frac{1}{2}$ $Na_2SO_4 = 0{,}7440$ ist der Fehler + 4,0 %
„ $= 0{,}7940$, „ $= 0{,}6030$, „ „ „ + 1,47 %,

und zwar steigt der Fehler in diesem Intervall regelmässig. Wie man sieht, ist er aber bei weitem nicht so gross, wie in den entsprechenden Messungen von Intosh (s. o.) mit Halogenen (ca. 6,4).

Die elektrolytische Leitfähigkeit als Funktion von Temperatur und Druck behandelt S. Lussana[1] in einer sehr ausgedehnte Tabellen enthaltenden Arbeit. Er hat die Leitfähigkeiten von $BaCl_2$, $ZnCl_2$, NaCl, NH_4Cl, KCl und HCl bei verschiedenen Drucken (1—1000 Atmosphären) und Temperaturen (5—60°) gemessen. Die gläsernen Widerstandsgefässe (ihrer Volumänderung durch Temperatur wurde Rechnung getragen) standen in dem von einem Wasserbad umspülten Stahlcylinder einer Cailletet'schen Pumpe. Die Temperaturen wurden mit einem Thermoelement und die Widerstände mit Wechselstrom und Quadrantenelektrometer nach der Substitutionsmethode gemessen. Betreffs der Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur zeigte das von Kohlrausch für Temperaturen zwischen 18 und 26° aufgestellte Gesetz auch ausserhalb dieser Grenze Gültigkeit, dass nämlich der Temperaturkoeffizient mit steigender Temperatur abnimmt, jedoch mit der Verdünnung wächst bis zu einem sämmtlichen Elektrolyten gemeinsamen Endwerth. Bemerkenswerth ist ein scheinbar unstetiger Verlauf der Kurven Temperatur-Widerstand; bis 30° sinkt der Widerstand sehr rasch, von da viel langsamer. Der Druck wirkt reduzirend auf den Widerstand, indem er die Ionisation steigert, die innere Reibung vermindert. Dasselbe zeigt sich bei der Leitfähigkeit des reinen Wassers. Steigert

1) Il nuovo Cim. (4) 5. 357—385, 441—459.

man jedoch die Temperatur, so lässt die Wirkung des Druckes nach, so dass es eine Temperatur giebt, bei der der Druck keinen Einfluss mehr hat („Inversionstemperatur"). — Die Zunahme der Leitfähigkeit mit dem Druck ist diesem nicht proportional, sondern wächst langsamer. Die Isothermen mit Druck als Abscisse, Leitfähigkeit als Ordinate scheinen also ein Maximum (beim „Inversionsdruck") zu besitzen. $\frac{d\lambda}{dt}$ wächst nur für verdünnte Lösungen mit dem Druck, für konzentrirte nimmt es ab.

„Bemerkung über die Veränderung des Dissociationskoeffizienten mit der Temperatur" von S. Roslington Milner.[1] Verdünnt man mit Hülfe einer halbdurchlässigen Membran einen binären Elektrolyten unter Gewinnung der dabei geleisteten Arbeit und bringt ihn nach geringer Temperaturerhöhung wieder auf das frühere Volumen, so durchläuft das System einen umkehrbaren Kreisprozess; die Ausrechnung desselben, wegen deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muss, ergiebt die bekannte Formel von van t'Hoff

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{Q}{RT^2}.$$

Bevor auf die spezielle Leitfähigkeiten betreffenden Arbeiten eingegangen wird, sei erwähnt, dass die physikalisch-technische Reichsanstalt es übernommen hat, sämmtliche bisher gemachten Bestimmungen auf dasselbe Maasssystem umzurechnen. Die Einheit der Leitfähigkeit soll derjenige Körper besitzen, dessen Centimeterwürfel 1 Ohm Widerstand hat. Es wäre wünschenswerth, dass alle fernerhin zu machenden Messungen auf diese Einheit bezogen würden. Ferner wäre es wünschenswerth, dass man die Leitfähigkeiten nicht für beliebige Verdünnungen misst, sondern, wo es irgend angängig, entweder nach dem Beispiel der erwähnten Berechnungen (F. Kohlrausch, L. Holborn und H. Disselhorst)[2] für $^1/_1$, $^1/_{10}$, $^1/_{50}$, $^1/_{100}$ normal, oder nach dem bisher meistens befolgten Verfahren für die aufeinanderfolgenden Verdünnungen, die der Auflösung eines Grammmoleküls in 1, 2, 4, 8, 16 ... Litern des Lösungsmittels entsprechen. — Ferner sei hier auf eine Preisarbeit von J. C. H. Kramers „Ueber die elektrische Leitfähigkeit von Kaliumnitrat"[3] aufmerksam gemacht, die unter Vermeidung aller Versuchsfehler alle Leitfähigkeiten enthält

1) Phil. Mag. **43**. 286—290.
2) Wied. Ann. **64**. 417—455 (1898).
3) Arch. Neerl. d. Sc. exactes et nat. (2) **1**. 455—494 (1898).

zwischen 5% und wasserfreiem Salz und für Temperaturintervalle bei niederen Konzentrationen zwischen 15 und 110° bei höheren allmählich steigend, bis zu 335—370° bei dem geschmolzenen Salz. Die Einzelheiten dieser Musterarbeit können erst im nächsten Jahrbuch gebracht werden.

Ueber den Zustand (hydrolytische und elektrolytische Dissociation, Leitfähigkeit) wässeriger Lösungen sind folgende Arbeiten zu erwähnen.

Um die Frage zu entscheiden, ob das Chlorhydrat nach der Gleichung

$$Cl_2\,aq \rightleftarrows (Cl\,H + Cl\,O\,H)\,aq$$

dissociirt ist, wurden von A. A. Jakowkin[1] („Ueber die Dissociation des Chlorhydrats in wässeriger Lösung bei 0°“) zunächst die Leitfähigkeiten verschieden konzentrirter Chlorwasserlösungen bestimmt und daraus, dass sehr verdünnte Lösungen etwa ebenso leiteten, wie Chlorwasserstofflösungen von entsprechendem Gehalt, in konzentrirteren Lösungen jedoch die Leitfähigkeit ungleich geringer ist, auf die Dissociation in oben angegebenem Sinne geschlossen. Der Vertheilungskoeffizient zwischen Tetrachlorkohlenstoff und Wasser ist bei konzentrirten Lösungen 14, bei verdünnten 0. Da Chlor, nicht aber HCl und HClO von Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen werden, ist zu schliessen, dass in sehr verdünnten Lösungen kein freies Chlor mehr vorhanden ist. — Nach der Vertheilungsmethode lässt sich die Dissociationsisotherme entscheiden. Ist nun das Chlorwasser dissociirt nach der der elektrolytischen Dissociationstheorie entsprechenden Formel

$$Cl_2\,aq = (\overset{-}{Cl} + \overset{+}{H} + Cl\,O\,H)\,aq,$$

so ist die Isotherme durch folgende Gleichung ausgedrückt

$$\frac{C}{h} = k\left(A - \frac{C}{h} + a\right)\left(A - \frac{C}{h} + a^1\right)\left(A - \frac{e}{h} + b\right); \qquad \text{I.}$$

C ist die Konzentration des Chlors im Tetrachlorkohlenstoff (Mol im Liter), A in der wässerigen Lösung, h der Vertheilungskoëffizient des nicht hydratisirten Chlors, a und a^1 die Konzentrationen der zugesetzten Chlor- und Wasserstoff-Ionen (in Form von Metallchloriden oder Säuren; wenn HCl zugesetzt ist, so ist $a = a^1$), b der Ueberschuss an zugesetzter unterchloriger Säure. — Nach der den älteren Anschauungen entsprechenden Dissociationsgleichung

$$Cl_2\,aq = (H\,Cl + Cl\,O\,H)\,aq$$

wäre die Isotherme

---

1) Berl. Ber. **30.** 518—521.

$$\frac{C}{h} = k\left(A - \frac{C}{h} + a\right)\left(A - \frac{C}{h} + b\right) \qquad \text{II.}$$

(a der Ueberschuss des zugesetzten HCl.) Da alle vom Verfasser untersuchten Gleichgewichtsfälle Uebereinstimmung mit Formel I, nicht mit Formel II (oft 200 % Abweichung) zeigten, schliesst er: „Der allgemein verbreiteten Meinung entgegen befindet sich die Theorie der elektrolytischen Dissociation in keinem Widerspruche mit den chemischen Vorstellungen über die Natur der Lösungen.“ (Die Mittheilung stammt aus Russland [Petersburg], wo z. Z. Mendelejeff, der ein Gegner der Dissociationstheorie ist, die „allgemein verbreitete Meinung“ repräsentirt.)

„Ueber hydrolytische Dissociation“ liegt eine vorläufige Mittheilung von H. Ley[1] vor, enthaltend Messungen der hydrolytischen Dissociation durch Bestimmung der invertirenden Wirkung der durch die Hydrolyse entstandenen H-Ionen auf Rohrzucker. Für Sublimat wurde die Messung durch Leitfähigkeitsbestimmung bei 25° gemacht,

$v =$	16	32	64	128	256
$\lambda \times 10^7 =$	1,09	1,66	2,55	3,99	6,32;

Verfasser meint, dass die Leitfähigkeit des Sublimats zum grössten Theil der abgespaltenen Salzsäure zuzuschreiben sei, und berechnet daraus z. B. für $v = 256$ eine 1,64 prozentige Hydrolyse. Zusatz von Alkalichloriden verringert die Hydrolyse, und zwar geschieht dieses nicht durch Bildung von Doppelsalzen, sondern durch den Ueberschuss der Chlorionen und den dadurch bedingten Rückgang der elektrolytischen Dissociation des HCl.

Die molekulare Leitfähigkeit von Rubidium- und Caesiumchlorid hat B. B. Boltwood[2] bestimmt. Bredig fand Ionenbeweglichkeiten nach Bestimmungen in Chloriden bei 25° von K = 70,6, Rb = 73,5, Cs = 73,6. Baur aus Perchloraten Rb = 75,6, Cs = 78,2, aus Chloriden Rb = 76,5, Cs = 79,3. Verf. fand aus der Leitfähigkeit der Chloride bei verschiedenen Verdünnungen (nach Abzug der Leitfähigkeit des Wassers) für $\mu_\infty \times 10^7$: KCl = 141,5, RbCl = 144,5, CsCl = 144,8 und daraus die Ionenbeweglichkeiten: K = 71,3, Rb = 74,3, Cs = 74,6 in ziemlich guter Uebereinstimmung mit den Bredig'schen Werthen.

---

1) Berl. Ber. **30.** 2193—2196.

2) Zeitschr. phys. Chem. **22.** 132—133.

Ueber die Anzahl der Ionen in einigen Kobalt-Ammoniakverbindungen berichtet E. Petersen.[1] Werner und Miolati[2] haben aus der Messung der Leitfähigkeit bei 25° und bestimmter Verdünnung Schlüsse auf die Ionenzahl der Ammoniakdoppelsalze gezogen. Verfasser hält dies nicht für angängig; die oft abnormen Reaktionen der negativen Radikale solcher Verbindungen zeigen, dass die Spaltung der Moleküle je nach den äusseren Umständen verschieden sein kann. Auch kann man beobachten, dass die Leitfähigkeit mit der seit der Auflösung verflossenen Zeit variirt. Er bestimmt deshalb Leitfähigkeit (nach Kohlrausch) und osmotischen Druck (aus der Gefrierpunktserniederung) zu gleicher Zeit und sofort nach der Auflösung. Aus diesem wurde die Molekulardepression und durch Division mit 18,7 der van 't Hoff'sche Koeffizient i berechnet. Andrerseits wurde i nach der Formel $i = 1 + (k - 1)\alpha$ berechnet; α ist der Dissociationsgrad (Quotient aus der beobachteten molekularen Leitfähigkeit und λ_∞), und k die Anzahl Ionen. Für k wurde diejenige Zahl (2, 3 oder 4) gewählt, deren Benutzung Uebereinstimmung zwischen den auf verschiedenen Wegen gefundenen Werthen von i ergab. Für λ_∞ wurde λ_{3200}, das direkt gemessen wurde, eingesetzt. Dies, sowie der Umstand, dass dieser Werth zuletzt gemessen wurde und die Leitfähigkeit sich mit der Zeit erhöht, sind kleine Fehlerquellen, die jedoch entgegengesetzt wirken.

Dinitro-Triammin-Kobaltchlorid $(NO_2)_2$ Co $(NH_3)_3$ Cl.

	μ_v ($\times 10^{-7}$?)	
v	bei 0°	bei 25° (sofort)
50	52,0	94,1
100	53,7	98,6
200	54,6	100,7
400	—	105,1
800	—	115,7
1600	58,9	116,1
3200	62,0	—

Eine andere Versuchsreihe nach längerem Stehen:

v	μ_v bei 25°	n. 6 Stunden
125	113,1	197.9
250	121,3	—
500	127,5	—
1000	138,7	—
2000	159,1	—

1) Zeitschr. phys. Chem. **22.** 410—423.
2) ib. **12.** 55 (1893), **14.** 506 (1894), **21.** 225 (1896).

Es zeigt sich also, dass die Leitfähigkeit mit der Zeit schnell wächst.

v	Beobacht. Depression	Molekular-Depression	i	$1+(k-1)\alpha$ $k=2$	$k=3$	$k=4$
50	0,090	45,0	2,41	1,84	2,68	3,52
100	0,050	50,0	2,67	1,87	2,73	3,60

Man sieht, dass die Werthe für $k = 3$ am besten stimmen; das Salz ist also in 3 Ionen zerfallen. In ähnlicher Weise wurden weitere Salze untersucht. Die Resultate sind: Dinitro-Triammin-Kobaltnitrat $(NO_2)_2\,Co\,(NH_3)_3\,NO_3$ (?) leitet ungeheuer schlecht; die Molekulardepression ist nahe der normalen 18,4 bezw. 20,4. Flavo und Croceo-Kobaltnitrat $(NO_2)_2\,Co\,(NH_3)_4\,NO_3$. Ersteres hat die Leitfähigkeit μ_{3200} bei $0^0 = 65{,}0$ bei $25^0 = 121{,}6$; k ist $= 4$. Letzteres μ_{3200} bei $0^0 = 68{,}0$, bei $25^0 = 113{,}5$; $k = 4$. Praseo-Kobaltchlorid $Cl_2\,Co\,(NH_3)_4\,Cl$: μ_{3200} bei $0^0 = 156{,}1$, bei $25^0 = 391{,}8$; $k = 4$. Dichloro-Aethylendiammin Praseo-Kobaltbromid $Cl_2\,Co(C_2H_4N_2H_4)_2\,Br$: μ_{3200} 67,5 und 144,3; $k = 3$. Dibromo-Aethylendiammin Praseo-Kobaltnitrat $Br_2\,Co\,(C_2H_4N_2H_4)_2\,NO_3$: $\mu_{3200} = 91{,}5$ bei 0^0; $k = 4$. Dichloro-Aethylendiammin Violeo-Kobaltchlorid $Cl_2\,Co(C_2H_4N_2H_4)_2\,Cl$: μ_{3200} bei $0^0 = 64{,}0$; $k = 4$. Dichloro-Aethylendiammin Violeo-Kobaltnitrat: $\mu_{3200} = 76{,}2$ und $200{,}0$; $k = 4$. Chloro-Nitro Tetrammin Kobaltchlorid $NO_2\,Cl\,Co\,(NH_3)_4\,Cl$: $\mu_{3200} = 144 \cdot 8$ und $284 \cdot 8$; $k = 4$. Karbonato Tetrammin-Kobaltbromid $CO_3\,Co\,(NH_3)_4\,Br$: $\mu_{3200} = 70{,}7$ und $131{,}3$; $k = 3$.

Zum Schluss giebt Verfasser eine Tabelle von sämmtlichen untersuchten Lösungen, in der es sich zeigt, dass die Werthe für i und $1+(k-1)\alpha$ sehr gut mit einander stimmen. Welche die Ionen sind, lässt sich aus den Versuchen nicht ersehen, ebensowenig die Konstitution, wie Verfasser selbst hervorhebt.

Der von Neesen gefundene Einfluss eines magnetischen Feldes auf die Leitfähigkeit von Eisenchloridlösungen ist nach G. Melani[1] nicht vorhanden. Letzterer maass die Potentialdifferenz an zwei Stellen einer vom Strom durchflossenen Eisenchloridlösung unter den verschiedensten Bedingungen (z. B. Veränderung der Richtung des magnetischen Feldes, verschieden konzentrirte Lösungen), ohne jemals eine Spur des von Neesen beobachteten Phänomens entdecken zu können.

H. C. Jones und E. Mackay[2] haben die Leitfähigkeiten wässeriger Lösungen einiger Alaune gemessen und mit den-

1) Il nuovo Cim. (4) **6.** 191—197.

2) Am. Chem. Journ. **19.** 83—118.

jenigen der Komponenten verglichen, um eine Entscheidung zu treffen, ob man es mit einem „complexen Salz“ oder einem „Doppelsalz“ zu thun hat, d. h. ob dasselbe in wässeriger Lösung in ein einfaches und ein complexes Ion zerfällt, oder ganz in seine Bestandtheile (mehrere einfache Ionen). — Die Leitfähigkeiten der in sorgfältig destillirtem Wasser gelösten Substanzen (Leitfähigkeit des Wassers 1,5 bis 2×10^{-6} Hg-Einheiten) wurden nach Kohlrausch gemessen; Temperatur (durch Thermostaten konstant gehalten) war 25° C. Verf. geben Tabellen der Molekularleitfähigkeit bei 15 und 25° von Lösungen verschiedener Konzentration von K_2SO_4, $Al_2(SO_4)_3$, $Cr_2(SO_4)_3$, $KAl(SO_4)_2 + 12H_2O$, $NaAl(SO_4)_2 + 12H_2O$, $NH_4Al(SO_4)_2 + 12H_2O$, $KCr(SO_4)_2 + 12H_2O$, $NH_4Cr(SO_4)_2 + 12H_2O$, $NH_4Fe(SO_4)_2 + 12H_2O$, ferner über Veränderung der Leitfähigkeit von Ammoniumchromalaun mit der Temperatur, Unbeständigkeit der Alaune bei längerem Stehen; demgegenüber stehen einige Vergleichstabellen, welche die Leitfähigkeiten der Konstituenten, das aus ihnen berechnete Mittel, und die beobachteten Leitfähigkeiten der Alaune enthalten. Aus ihnen geht hervor, dass die Alaune in verdünnten Lösungen gänzlich in ihre Konstituenten zerfallen sind, die ihrerseits dissociirt sind, als ob sie allein in Lösung wären, abgesehen von der Dissociationsverminderung wegen des gleichen Anions, dass sie dagegen in konzentrirteren Lösungen als Doppelsalze bestehen. (Uebereinstimmung der mittleren Leitfähigkeit der Konstituenten mit der der Alaune in verdünnten, sehr starke Abweichungen in konzentrirten Lösungen).

Die elektrische Leitfähigkeit von Salpetersäure in verschiedenen Konzentrationen wurde von V. H. Veley und J. J. Manley[1] gemessen, sowohl nach der Kohlrausch'schen, wie nach der Cary-Foster'schen Methode. Der Widerstand wuchs mit den Konzentrationen zuerst schnell von 1,3—30%, dann langsamer bis 76%, wieder schneller bis 96,12%, wo er ein Maximum erreichte. Zugleich zeigte sich der Temperaturkoeffizient des Widerstandes bis zu dieser Konzentration negativ, um dann bis 99,97% positiv zu werden, d. h. die Säure verhält sich von da ab wie ein metallischer Leiter. — Eine Kurve mit Prozentgehalt der Säure als Abscisse, Widerstand als Ordinate zeigte unstetige Punkte, die einer Hydratbildung von $HNO_3 2H_2O$, HNO_3H_2O, $2HNO_3H_2O$ und (etwas undeutlicher) von $HNO_3 10H_2O$ entsprachen. Da der Artikel keine Zahlen und Einzelheiten enthält, kann über die Stichhaltigkeit des letzten Schlusses nichts ausgesagt werden.

1) Chem. News **76.** 316, 317.

In einer Polemik zwischen E. Baur und J. Thiele einerseits und A. Hantzsch andererseits „Ueber die Konstitution des Nitramids" finden sich folgende uns interessirende Ausführungen. Hantzsch und Kaufmann hatten die Leitfähigkeit des Nitramids μ_{32} zu 1,95 und μ_{64} zu 1,69 bestimmt, d. h. geringere Molekularleitfähigkeit bei grösserer Verdünnung. Baur[1] findet dagegen

v	μ
1,941	0,5205 ($\times 10^8$?)
1,977	0,5380
8,052	0,5995
14,580	0,7015
26,765	0,8475
63,105	1,126

und macht darauf aufmerksam, dass die Bestimmung von Hantsch vielleicht durch die sehr leichte Zersetzbarkeit des Nitramids zu erklären sei. Sodann erfolgt ein Vergleich mit ebenfalls bei 0° bestimmter Essigsäure, wonach diese 5—6 mal stärker ist als Nitramid. Den aus der Verschiedenheit der Leitfähigkeiten von Nitramid und untersalpetriger Säure gezogenen Schluss, dass diese beiden Stoffe doch wahrscheinlich in der Struktur isomer seien, und dem Nitramid die Formel $NH{=}N{\lessdot}^{O}_{OH}$ statt der Hantzsch'schen auf Stereoisomerie deutenden Formel HON=NOH zukomme, bestreitet Hantzsch; die oben angegebenen Leitfähigkeiten seien nicht massgebend wegen der leichten Zersetzlichkeit des Nitramids, zumal auch die aus diesen Zahlen berechnete Dissociationskonstante durchaus nicht konstant sei.

Die Affinitätsgrössen und Dissociationswärmen einiger Stickstoffsäuren bestimmte E. Baur[2], indem er die Leitfähigkeit von Nitroharnstoff, Nitrourethan, Amidotetrazol und Benzolsulfonitramin bei 0°, 10°, 20°, 30° und 40° und verschiedenen Verdünnungen, sodann die Leitfähigkeit $^1/_{1000}$ normaler Natriumsalze maass, die er für λ_∞ Rechnung brachte, woraus er durch Addierung von $\lambda_{\infty\,(HCl-NaCl)}$ $\lambda_{\infty\,RH}$ berechnete. Er fand für λ_∞ ($\times 10^7$?)

t	Nitroharnstoff	Nitrourethan	Amidotetrazol
0°	268,2	237,2	247,7
10	335,7	294,8	308,4
20	403,2	351,9	367,2
30	464,4	406,4	422,8
40	524,5	459,9	480,5

Bezolsulfonitramin bei 0° 236,9.

1) Lieb. Ann. **296.** 95—119.

2) Zeitschr. phys. Chem. **23.** 409—416.

Die nach dem Ostwald'schen Gesetz

$$C = \left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^2 : \left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right) v$$

berechneten Dissociationskonstanten sind:

	0_0	10°	20°	30°	40°
Nitroharnstoff	$0{,}0_4388$	$0{,}0_4555$	$0{,}0_4700$	inkonstant	
Nitrourethan	$0{,}0_5303$	$0{,}0_5385$	$0{,}0_5483$	$0{,}0_5571$	$0{,}0_5644$
Amidotetrazol	$0{,}0_6312$	$0{,}0_6416$	$0{,}0_6573$	$0{,}0_6744$	$0{,}0_6914$.

Bei 30 und 40° nahm bei Nitroharnstoff die Konstante mit der Verdünnung erheblich ab, bei Nitrourethan waren die Konstanten bei $v = 16$ alle zu klein; man befindet sich hier an der Grenze der Gültigkeit des Ostwald'schen Gesetzes. Im allgemeinen sieht man, dass alle drei Säuren bei erhöhter Temperatur viel stärker werden (zwischen 0 und 40° 2—3fach), während die Karbonsäuren, z. B. Essigsäure, ihre Konstante nur um wenige Prozente erhöhen. Ist diese starke Erhöhung bei Stickstoffsäuren durchgängig im Gegensatz zu Sauerstoffsäuren, so kann man darauf vielleicht eine Konstitutionsermittelungsmethode begründen.

In einer Arbeit „Studien über die sauren Eigenschaften der Methen- und Methinverbindungen“ von J. Guinchant sind Leitfähigkeitsbestimmungen der Säuren selbst und ihrer Natriumsalze enthalten. Die Untersuchungen über eine Gruppe von Verbindungen, die Methen, — CH_2 —, oder Methin, — CH —, enthalten, erstrecken sich auf Gefrierpunktserniedrigung, elektrische Leitfähigkeit, Neutralisationswärmen und Verbrennungswärmen. Kryoskopische Untersuchungen ergaben zunächst, dass die Natriumsalze nur in zwei Ionen zerfallen. Die mit der Kohlrausch'schen Methode gemessenen Leitfähigkeiten sind in folgender Tabelle in reciproken Ohm angegeben (Temperatur?).

	$v = 32$	64	128	256	512	1024	Δ	α	K
Methyl-Acetylcyanacetat	69,5	73,8	76,9	78,4	81,1	82,7	13,2	32,9	0,085
Methyl-Propionylcyanacetat	67,0	70,4	72,9	75,1	77,0	78,9	11,8	29,2	0,075
Methyl-n-Butyrylcyanacetat	65,2	69,2	71,9	75,2	77,0	77,8	12,7	28,4	0,063
Methyl-i- „	64,8	69,2	72,0	74,5	76,0	77,8	12,9	28,2	0,050
Methyl-i-Valerylcyanacetat	—	—	—	—	—	—	—	—	0,070
Aethyl-Acetylcyanacetat	67,4	70,5	73,2	75,4	77,3	78,8	11,4	29,8	0,064
Propyl- „	67,7	69,0	71,9	75,0	76,9	78,3	12,6	28,8	0,060
i-Butyl- „	65,3	69,0	71,9	74,8	76,7	77,3	12,0	28,3	0,070

1) Thèses fac. des sc. Paris 1897, S. 1891; nach einem Referat von W. Ostwald, Zeitschr. phys. Chem. 24. 174—177.

	$v = 32$	64	128	256	512	1024	Δ	α	K
Methyl-Benzoylcyanacetat	63,0	67,1	69,6	72,0	73,7	75,0	12,0	25,8	—
Aethyl-Cyanmalonat	63,4	68,0	70,9	73,3	74,6	76,3	12,9	26,8	—
Amyl-Acetylcyanacetat	—	—	—	—	—	—	—	—	0,058

Auch auf diesem Wege stellten sich die Säuren als einbasisch heraus, da die Differenz $\Delta(\mu_{1024} - \mu_{32})$ etwa 12 Einheiten beträgt. α sind die Wanderungsgeschwindigkeiten der Anionen. — Die Leitfähigkeiten der Säuren waren wegen der leichten Verseifbarkeit schwierig zu messen. Die Tabelle enthält ferner unter K einige Dissociationskonstanten ($K = 100\,k$), die nach den Messungen am wahrscheinlichsten sind. Aethyl-Acetylmalonat und -Diacetylacetat konnten wegen der zu schnellen Zunahme ihrer Leitfähigkeit nicht gemessen werden. Aethyl-Cyanmalonat ist eine sehr starke Säure; ihre Konstante liegt nahe bei 4. Unter den Methenverbindungen gab Methyl-Cyanacetat $\mu_{64} = 0{,}27$ bis 0,61. Acetylaceton gab $K = 0{,}00015$, und bis $v = 256$ eine gute Konstanz. Methyl- und Aethylacetylacetat hatten wenig von Null verschiedene Leitfähigkeiten.

Die elektrolytische Dissociationder Chromrhodanüre ist nach A. Speransky[1] sehr klein, Molekularleitfähigkeit 5 bis 20 bei 25° ($v = 2{,}5 - 80$), während gleich verdünnte Lösungen von $CrCl_3$ 350—400 zeigen; die gegebenen Zahlen stimmen schlecht, zeigen aber, dass die Leitfähigkeit mit der Verdünnung nur langsam zunimmt. Durch Belichtung scheint hydrolytische Zersetzung einzutreten. Dasselbe zeigt eine Lösung von $K_3Cr(CNS)_6$; wahrscheinlich ist dies der Grund, weshalb P. E. Walden zu grosse Werthe für die Leitfähigkeit fand. Verfasser fand:

$v = 118{,}5$	124,4	474
$\lambda = 308{,}6$	311,0	340,3.

Nach der Gefrierpunktserniedrigung (ca. 80) scheint das Salz in Lösung in vier Ionen zu zerfallen (Mol. Ernied. 60—80), wie auch die chemischen Reaktionen (kein Niederschlag in der Kälte mit $FeCl_3$, NH_4OH oder $(NH_4)_2SO_4$, Niederschläge von $Ag_3Cr(CNS)_6$ mit $AgNO_3$) auf komplexe Ionen hinweisen.

Die Leitfähigkeit einiger Basen mit gemischter Funktion haben G. Carrara und U. Rossi[2] gemessen. Es handelte sich darum, die Frage zu entscheiden, ob solche Basen, zu denen z. B. Glykokoll, Taurin, Betain und Dimethyltetin etc. gehören, eine offene

1) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **28.** 329—334.

2) Atti R. Acc. du Linc. Roma [5] **6.** 208—16, vergl. auch ib. 152—58.

Kohlenstoffkette besitzen oder ob eine innere Neutralisation der Carboxylgruppe mit dem Ammoniakrest erfolgt. Ist letzteres der Fall, so muss bei den halogenwasserstoffsauren Salzen eine Hydrolyse in dem Sinne

$$Cl\,N(CH_3)_3\,CH_2\,COOH \rightarrow \overset{-}{Cl} + \overset{+}{H} + N(CH_3)_3 \cdot CH_2\,COO$$

erfolgen, und die Salze müssen gleiche Leitfähigkeiten mit den Halogenwasserstoffsäuren aufweisen. Es zeigte sich denn auch, dass die chlor- und bromwasserstoffsauren Salze in verdünnten Lösungen eine von der der betreffenden Säuren wenig verschiedene Leitfähigkeit besitzen bei Betain, Dimethyltetin, Diaethyltetin und Dimethyl-α-propionyltetin. Gering ist die Hydrolyse bei Diaethylselemetin- und Dimethyl-β-propionyltetin-Salzen, garnicht vorhanden bei dem chlor- und bromwasserstoffsauren Aethylaether von Dimethyltetin.

Leitfähigkeitsmessungen von Trichloressigsäure von P. Rivils[1] ergaben bei $t = 16°$

v	1	2	3	4	6	8	16	32	128	∞
$\lambda \cdot 10^7$	178,3	226,4	247,5	260,6	268,5	279	289,5	304,3	317	(331,7)

Drückt man die Leitfähigkeit durch eine lineare Gleichung von v aus:

$$\mu = 331{,}7 \times 10^{-7}\left(1 - \frac{0{,}463}{\sqrt{v}}\right),$$

so dass der Dissociationsgrad

$$m = \frac{\mu}{\mu_\infty} = 1 - \frac{0{,}463}{\sqrt{v}}$$

ist, sowie die Lösungswärme Q durch die empirische und zwischen 1 und 8 Litern verificirte Gleichung

$$Q = 3{,}38\left(1 - \frac{4}{7\sqrt{v}}\right)\ \text{Cal},$$

so zeigt sich, dass die Lösungswärme proportional dem Dissociationsgrad verläuft; $\frac{\Delta Q}{\Delta m}$ ist gleich + 4,17 cal; dies ist die molekulare Wärme der elektrolytischen Dissociation der Trichloressigsäure. Berechnet man die Neutralisationswärme nach der bekannten Formel von Arrhenius

$$N = 13{,}52 + (1 - m)\,d\ \text{Cal.}$$

(d die Dissociationswärme) so findet sich für

$v = 2$, $m = 0{,}682 \ldots$ $N = 14{,}84$ Cal
$v = 4$, $m = 0{,}785 \ldots$ $N = 14{,}41$ „

1) Compt. rend. **125.** 574—576.

Direkt gefunden

CCl_3COOH (2 Lit) + KOH (2 Lit) . . . 14,75 Cal.
CCl_3COOH (5 Lit) + KOH (2 Lit) . . . 14,25 „

Diese Uebereinstimmung zwischen Ergebnissen von thermochemischen und elektrischen Methoden ist beachtenswerth.

Grosses Interesse nehmen die Leitfähigkeitsbestimmungen in anderen Lösungsmitteln als Wasser in Anspruch, und ist gerade dies Thema Gegenstand vieler eingehender Versuche geworden. Der Vergleich der Ionisationskraft der Lösungsmittel und ihre Beziehung zu anderen physikalischen Eigenschaften, insbesondere der Dielektricitätskonstanten machen dies Gebiet zu einem der fruchtbarsten.

Die Studien über die Dissociation der Salze in Methylalkoholischer Lösung (vergl. dieses Jahrb. **3.** 12) brachten C. Carrara auf den Gedanken, dass der von ihm gebrauchte Methylalkohol entweder mit Wasser verunreinigt sei, oder, ähnlich wie das Wasser, sich selbst dissociire. Er unternahm daher eine Untersuchung der elektrischen Dissociation des Methylalkohols und des in ihm gelösten Wassers[1] durch Leitfähigkeitsmessungen unter Luftabschluss mit sorgfältig gereinigten Materialien. Der reine Methylalkohol zeigte eine Leitfähigkeit von $0{,}072 \times 10^{-10}$, während früher $(0{,}8$ bis $4{,}4) \times 10^{-10}$ gefunden war. Die Widerstandsgefässe waren so eingerichtet, dass zum Methylalkohol bekannte Mengen Wasser (oder Benzol) hinzugefügt werden konnten, ohne dass der Inhalt dem Einfluss der Luft ausgesetzt zu werden brauchte. Verfasser fand, dass der Methylalkohol etwas mehr als reines Wasser in seine Ionen dissociirt sei; Nichtelektrolyte (Benzol) verminderten die Dissociation. Wasser wird von Methylalkohol dissociirt (in verdünnten Lösungen ist die Konzentration der Ionen der Quadratwurzel der Gesammtkonzentration proportional) und zwar mehr als von Wasser selbst; bei Aethylalkohol ist es umgekehrt, was vielleicht von der im Vergleich zum Methylalkohol sehr geringen Ionisationskraft des Aethylalkohols herrührt.

St. v. Laszczynski und St. v. Gorski[2] haben die Leitfähigkeit von Salzlösungen in Pyridin gemessen. Reines, mehrere Male destillirtes Pyridin (Fraction zwischen 115° bis 118°) zeigte in einem Gefäss von 99,18 Widerstandskapazität etwa 100 000 Ohm, sodass bei den Messungen die eigene Leitfähigkeit des

1) Gaz. chim. Ital. **27.** I. 422—440.
2) Zeitschr. f. Elektroch. **4.** 290—293.

Lösungsmittels vernachlässigt werden konnte. Temperatur 18°. V ist in folgenden Tabellen die Verdünnung in Litern, μ die molekulare Leitfähigkeit (vermuthlich $\times 10^7$, analog einer früheren Arbeit der Verfasser).

K J.

0,0930 g KJ in 100 ccm Pyridin
$V = 178{,}49$.

V	μ	d_μ
178,49	22,04	
356,98	26,16	4,12
713,9	30,68	4,52
1427,8	34,47	3,79
2855,6	38,05	3,58
∞	[42,76]	

Na J.

0,0584 g Na J in 100 ccm Pyridin.
$V = 256{,}05$.

V	μ	d_μ
256,05	29,37	
512,1	34.52	5,15
1024,2	39,41	4.89
2048,4	42,23	2,82
∞	[44,32]	

NH_4J.

0,1829 g NH_4J in 100 ccm Pyridin.
$V = 79{,}02$.

V	μ	d_μ
79,02	16,74	
158,04	20,82	4.08
316,08	25,67	4,85
632,16	31,00	5,33
1264,32	36,88	5.88
2528,64	41,04	4.16
∞	[45,86]	

Li Cl

0,1549 g Li Cl in 102,8 ccm Pyridin.
$V = 32$.

V	μ	d_μ
32	1,4	
64	1,84	0.44
128	2,56	0,72
256	3,80	1,24

KCNS.

0,1081 g KCNS in 100 ccm Pyridin.
$V = 89{,}7$.

V	μ	d_μ
89,7	14,8	
179,4	18,4	3.6
358.8	22.7	4.3
717,6	27,69	4,99
1435,2	32 9	5,21
2870,4	38,04	5,14

NaCNS.

0,1256 g NaCNS in 50 ccm Pyridin.
$V = 32{,}24$.

V	μ	d_μ
32,24	7,98	
64.48	10.2	2,22
128,96	12.79	2,59
257,92	16,04	3.25
515,84	20,56	4.52

NH_4CNS.

0,2338 g NH_4CNS in 50 ccm Pyridin.

$V = 16{,}25$.

V	μ	d_μ
16,25	11,07	
32,50	12,49	1,42
65,0	14,75	2,26
130	18,10	3,35
260	22,34	4,24
520	27,14	4,80
1040	31,44	4,30
2080	35,27	3,83
∞	[40,22]	

LiCl zeigt eine sehr geringe Dissociation, was auf Bildung von $LiCl + 2\,C_5H_5N$ zurückgeführt werden muss (ebenso wie eine Verbindung $LiCl + CH_3COCH_3$ bei den Versuchen von Carrara mit Aceton wahrscheinlich gemacht und von v. Laszczynski früher einmal isolirt worden ist). — Die Zunahme der Leitfähigkeit bei aufeinander folgenden Verdünnungen zeigt ein Maximum, das also einem Maximum der Ionisationskraft entspricht. Dieselbe Erscheinung findet sich bei Aceton und n-Propylalkohol, und für KCl in Ameisensäure (letzteres bei $V = 256$). Maxima in:

Pyridin.

Salz	Verdünnung	Dissociationsgrad
KJ	714	0,720
NaJ	512	0,780
NH_4J	1264	0,800
NH_4CNS	520	0,675
N-Propylalkohol (Schlamp.).		
NaJ	166	0,640
LiCl	114	0,630
Lithiumsalicylat . . .	666	0,806
$CaCl_2$	4160	0,750
Aceton.		
KJ	578	0,900

Indessen finden sich auch unter den wässerigen Lösungen einige Fälle, in welchen man diese Erscheinung wahrnehmen kann. Phosphorige Säure und unterphosphorige Säure haben nach Messungen von Ostwald ein Maximum bei $V = 32$, Chlorkalium nach Krannhals bei $V = 16$, und endlich Kadmium-Jodid, Chlorid, Bromid und Sulfat nach Grotrian u. Wershofen bei $V = 40$. Man muss bedenken, dass diese Erscheinung nur dann ins Auge fallen kann, wenn die Verdünnungen in geometrischer Reihe aufeinander folgen.

Möglicherweise könnte man bei Wasser durch Einhaltung dieser Bedingung und Messung sehr grosser Konzentrationen die Zahl dieser Fälle beträchtlich vermehren. — Methylalkohol zeigt oberhalb $V = 16$ nur Abnahme der Ionisationskraft; über Aethylalkohol fehlen nähere Angaben, da die Völlmerschen Verdünnungen unregelmässig gewählt sind. Magnesiumchlorid, Ceriumchlorür, Calciumchlorür, Kobaltchlorür und Silberjodid, alle mehr oder weniger löslich in Pyridin, leiten nicht.

J. Walker und F. J. Hambly[1] untersuchen den Einfluss, den Zusatz von Alkohol auf die Leitfähigkeit, Dissociation und Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen von Diäthylammoniumchlorid hat. Der von ihnen benutzte Alkohol hatte bei 25° $0{,}36 \cdot 10^{-6}$, das Wasser bei derselben Temperatur $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ reciproke Siemenseinheiten spezifische Leitfähigkeit.

Eine Tabelle zeigt, dass Zusatz von Alkohol die Leitfähigkeit erheblich herabdrückt. Demgemäss wird auch der Dissociationsgrad bei konzentrirteren Lösungen herabgedückt. — Aus ihren Zahlen haben Verfasser die Rudolphi'sche Zahl berechnet und fanden, dass der Ausdruck $\frac{m^2}{(1-m)\sqrt{v}}$, wie die Theorie fordert, für Verdünnungen von $v = 10$ bis 320 konstant ist.

Seine Studien über die Theorie der elektrolytischen Dissociation in anderen Lösungsmitteln als Wasser hat C. Carrara[2] fortgesetzt und zwar hat er Aceton als Lösungsmittel gewählt. Die gefundenen Werthe der Leitfähigkeit von Acetonlösungen bei 25° sind in folgenden Tabellen enthalten, in denen μ_v ($\times 10^{-7}$) die Leitfähigkeit bei der Verdünnung v bedeutet; m ist der Dissociationsgrad. Die dem Lösungsmittel eigenthümliche Leitfähigkeit wurde zu 0,00066 bis 0,001 bestimmt und jedesmal in Betracht gezogen.

Lithiumchlorid.

v	μ_v	Differenz
32	6,08	
		2,69
64	8,77	
		3,30
128	12,07	
		3,99
256	17,06	
		6,16
512	23,22	
		10,20
1024	33,42	

μ_∞ in Wasser = 110

μ_∞ in Methylalkohol = 77,3

Jodkalium.

v	μ_v	Differenz	m
128	115,49		0,758
		15,03	
256	130,52		0,850
		10,56	
512	141,08		0,920
		8,47	
1024	149,55		0,975
		4,05	
2048	153,60		
4096	153,1		
∞	153,6		

μ_∞ in Wasser = 142,6

μ_∞ in Methylalkohol = 97,63

1) Journ. chem. soc. **40.** 61—72.

2) Gazz. chim. Ital. **27.** (1) 207—222, vergl. d. Jahrb. **3.** 12.

Jodnatrium.

v	μ_v	Differenz	m
256	126,30	7,22	0,818
512	133,52		0,954
1024	139,85		
2048	128,48		
∞	139,85		

μ_∞ in Wasser = 121,4
μ_∞ in Methylalkohol = 89,77

Jodammonium.

v	μ_v	Differenz	m
128	67,32	18,15	0,494
256	85,47	18,59	0,628
512	104,06	16,71	0,765
1024	120,77	16,24	0,888
2048	136,01		
∞	152,5		

μ_∞ in Wasser = 142,6
μ_∞ in Methylalkohol = 105,25

Tetramethylammoniumjodid.

v	μ_v
1346	115,66
2692	119,76

μ_∞ in Wasser = 115,6
μ_∞ in Methylalkohol = 115,3

Tetraäthylammoniumjodid.

v	μ_v	Differenz
128	76,62	13,26
256	89,88	10,44
512	101,32	12,67
1024	113,99	
2048	111,04	

μ_∞ in Wasser = 199,2
μ_∞ in Methylalkohol = 91,13

Trimethylsulfinjodid.

v	μ_v	Differenz
256	88,45	16,35
512	103,78	6,09
1024	109,87	8,62
2048	117,49	

μ_∞ in Wasser = 119,3
μ_∞ in Methylalkohol = 116,68

Triäthylsulfinjodid.

v	μ_v	Differenz	m
16	44,19	13,04	0,276
32	59,23	14,17	0,355
64	73,40	18,27	0,439
128	91,67	17,76	0,549
256	108,43	20,58	0,649
512	128,01		0,766
∞	167		

μ_∞ in Wasser = 107,6
μ_∞ in Methylalkohol = 112,53

Chlorwasserstoff.

v	μ_v	Differenz
7,944	1,29	0,03
15,888	1,32	0,37
31,776	1,69	0,62
63,552	2,21	

μ_∞ in Wasser = 395,2
μ_∞ in Methylalkohol = 133,08

Trichloressigsäure.

v	μ_v	Differenz
3,316	0,0578	0,2008
23,246	0,2586	0,2604
46,482	0,4190	

μ_∞ in Wasser = 358
μ_∞ in Methylalkohol = 121,24

Man sieht, dass nicht alle Körper in Acetonlösung eine mit der Verdünnung wachsende und einem bestimmten Grenzwerth zustrebende molekulare Leitfähigkeit aufweisen, da die Differenzen zwischen zwei aufeinander folgenden Verdünnungsgraden sich nicht

verringern. Es ist dies nur bei Jodkalium, Jodnatrium und in geringem Grade bei Jodammonium der Fall, während sie z. B. bei HCl u. a. sogar wachsen (vgl. Laszczynski). Ausserdem sind diese Differenzen in der Acetonlösung ausserordentlich viel grösser als bei Wasser und Methylalkohol. Es zeigt sich, dass einige Substanzen, die in Wasser stark dissociirt sind, in Aceton nur sehr minimale Leitfähigkeit besitzen, z. B. LiCl, HCl und CCl_3COOH, zum Theil so, dass die beobachteten Werthe kaum die Beobachtungsfehler übersteigen, und zwar sind dies die Substanzen, die mit Aceton leicht Kondensationsprodukte bilden. LiCl z. B. entzieht dem Aceton leicht das Wasser, vielleicht bildet sich auch eine Verbindung $LiCl - C_3H_6O$. Chlorwasserstoff bildet mit Aceton Mesityloxyd und Phoron. — Verfasser stellt nun folgende Betrachtungen an: Die Messung der Dissociation durch Bestimmung der Leitfähigkeit hängt von zwei Faktoren ab, der Fähigkeit des Lösungsmittels grössere Molekülkomplexe in einzelne Moleküle und weiter in die Ionen zu spalten, und der Fähigkeit, die Ionen mit einer gewissen Geschwindigkeit passiren zu lassen, d. h. der Beeinflussung der Wanderungsgeschwindigkeit. Letztere ist wiederum durch die Reibung der Ionen mit der Lösungsflüssigkeit, der „elektrolystischen Reibung“ gegeben. Ist in jedem Lösungsmittel die Beziehung zwischen beiden Faktoren konstant, so kann man durch Beobachtung vieler Substanzen in vielen Lösungsmitteln dazu kommen, die Faktoren zu trennen und einzeln zu bestimmen. In Wasser wirken beide Faktoren insofern gemeinsam, dass einer grossen Ionisationskraft eine kleine Reibung entspricht. In Aceton dagegen ist wahrscheinlich die Ionisationskraft klein, die Reibung ebenfalls, und hat Verfasser gerade aus dem Grunde, weil die Beziehung beider Faktoren in Wasser und Aceton so sehr verschieden ist, die Acetonlösungen zu seinen Versuchen gewählt. Dass das Aceton eine sehr geringe Ionisationskraft besitzt, sieht man daraus, dass die meisten Substanzen eine sehr geringe Leitfähigkeit haben und nicht die Tendenz, bei grossen Verdünnungen einen bestimmten Grenzwerth anzunehmen. Wo aber letzteres der Fall ist, tritt das Konstantwerden der Molekularleitfähigkeit erst sehr viel später ein als bei Wasser. Zudem sind, wie oben erwähnt, die Unterschiede zwischen den Molekularleitfähigkeiten zweier auf einander folgender Verdünnungen ($v_n = \frac{1}{2} v_{n+1}$) sehr viel grösser. Stellt man nun eine Tabelle auf, die für die verschiedenen Lösungsmittel die Verdünnungen enthält, die eine gleich weitgehende Dissociation bedingen, so hat man einen direkten Vergleich der Ionisationskraft.

Dissociationsgrad	Lösung von Triäthylsulfinjodid in						
	Wasser	Methylalkohol	Aethylalkohol	Normal-Propylalkohol	Isopropylalkohol	Allylalkohol	Aceton
0,276	—	—	—	26	35	—	16
0,355	—	—	23	59	69	—	32
0,439	—	14	51	123	175	—	64
0,549	—	45	114	270	349	27	128
0,649	—	119	241	511	—	50	256
0,760	8	396	504	1015	—	89	498
0,787	16	491	619	—	—	68	—
0,898	64	882	992	—	—	203	—

Dissociationsgrad	KJ			NaJ			NH_4J		
	Wasser	Methylalkohol	Aceton	Wasser	Methylalkohol	Aceton	Wasser	Methylalkohol	Aceton
0,758	—	29	128	—	29	—	—	32	499
0,850	—	90	256	—	124	282	—	138	868
0,920	42	436	512	76	634	—	—	351	1316

Ueber Elektrolyse und elektrolytische Leitfähigkeit einiger Substanzen, gelöst in flüssigem Ammoniak stellte H. P. Cady[1] Versuche an. Die Aehnlichkeit von Wasser und Ammoniak in Bezug auf die Bildung von Krystallwasser bez. Krystallammoniak (z. B. $2\,AgCl\,3\,NH_3$) veranlassten Verfasser, die Leitfähigkeit und Dissociationskraft zu vergleichen. Bei der Elektrolyse von Silber, Kupfer, Bariumsalzen schied sich das Metall an der Kathode ab, ohne die von Bleekrode 1878 konstatirte Blaufärbung der Lösung; war Natrium im Ueberschuss zugesetzt, so erschien dieselbe. Bei Elektrolyse von Kaliumjodid schied sich an der Kathode eine graue Substanz aus (unter Wasserstoffentwicklung), die mit Wasser stark reagirte (ebenfalls unter H-Entwicklung und Bildung von KOH und NH_3OH); Verfasser meint es mit KNH_2 zu thun zu haben. Die gesammte Wasserstoffmenge war jedoch kleiner, als dem Faraday'schen Gezetz entsprach, ein Zeichen, dass sich Kali auch ohne zu reagiren in der Flüssigkeit löste. An der Anode schied sich ein schwarzer oder olivengrüner Ansatz aus, unlöslich in Wasser, löslich unter Gasentwicklung in Aether, Alkohol, Chloroform und KJ-Lösung; beim Erhitzen, Druck und Berührung mit Säuren explosiv. Verfasser hält es für NH_3J, das solche Eigenschaften habe; soll wohl NHJ_2 heissen. Mangel an Material schloss genauere Untersuchungen

1) Journ. of the phys. chem. **1.** 707—713.

aus. HgJ_2 gab Quecksilber und die explosive Verbindung, $AgNO_3$ Silber, $Pb(NO_3)_2$ Blei; alle leiteten recht gut. Eine Lösung von metallischem Natrium in Ammoniak leitete gut, ohne merkliche Veränderung der Lösung (abgesehen von stärkerer Blaufärbung an der Kathode bei geringen Konzentrationen), ohne jede Polarisation. — Ferner wurden Leitfähigkeitsbestimmungen ausgeführt, die aber nur vorläufige sind, da einige Fehlerquellen, Kochen der Lösung u. s. w., noch nicht ganz ausgeschlossen werden konnten. Die Leitfähigkeit des reinen Ammoniaks war 71×10^{-7} (Druckfehler?) Bei Natriumlösung konnte, wie oben erwähnt, durchaus keine Polarisation nachgewiesen werden, auch wuchs die molekulare Leitfähigkeit mit der Konzentration, entgegengesetzt den Elektrolyten, es scheint also diese Lösung metallisch zu leiten. (Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit ist leider nicht bestimmt; derselbe würde über die Art der Leitung sofort Aufschluss geben.) Folgende Tabelle giebt die Resultate der Leitfähigkeitsbestimmungen; die Werthe sind mit 10^7 multiplizirt, was Verfasser als bekannt voraussetzt.

Salz	Gelöst in Ammoniak bei — 34°		Salz	Gelöst in Ammoniak bei — 34°	
	v	λ		v	λ
KCl	schwer löslich		NH_4J . . .	40	146
KJ	80	169		50	155
	100	178		60	173
	110	179	NaBr . . .	140	154
KBr	100	169		150	158
	120	179	NaJ	150	166
	135	181	$AgNO_3$ . . .	140	147
KNO_3 . . .	80	123	HgJ_2	150	102
	100	124	$HgCN_2$ . . .	130	39
	120	131	$Pb(NO_3)_2$ . .	105	77
NH_4Cl . . .	40	96,5		130	88
	50	98,5	Na[1]	4,28	393
	55	99		3,97	413
	61,5	103		3,8	448
NH_4Br . . .	40	124			
	50	132			
	57,5	143			
	67,5	144			

Aus Vergleichen mit der Leitfähigkeit der wässrigen Lösungen schliesst Verfasser, dass die Ionisationskraft ca. so gross ist wie die

1) Diese Resultate sind etwas zu niedrig, da Spuren von Wasser vorhanden waren, und NaOH ausserordentlich viel schlechter leitet als Na.

des Wassers, und einige Fälle scheinen auf eine bedeutend geringere Reibung hinzuweisen.

Die ionisirende Kraft von Lösungsmitteln. W. C. Dampier Whetham.[1] Der Zusammenhang zwischen Ionisationskraft und Dielektricitätskonstante lässt schliessen, dass durch eine Substanz, die eine grössere Dielektricität hat als Wasser, dieses selbst in seine Ionen gespalten und gut leitend gemacht werden würde. Da eine solche Substanz aber nicht bekannt ist, hat Verfasser einige Lösungsmittel von möglichst verschiedener Dielektricitätskonstante mit Wasser gemischt und ihr Verhalten studirt. Dielektricitätskonstante des Wassers = 75,5, der Ameisensäure = 62,0, der Essigsäure = 10,3 und der Trichloressigsäure < 10 (1 G. C. S.-Widerstand = 10^{-9} Ω).

Essigsäure und Wasser.

% H_2O	Leitf. in G. C. S.-Einheiten bei 18°
0,0	0
2,15	$1{,}73 \cdot 10^{-15}$
4,22	4,47
8,10	12,55
11,67	22,14
18,05	78,72
24,83	172,2
30,58	282,2
46,84	726
56,93	1075
75,51	1647
84,14	1706
88,22	1607
96,12	1136
98,06	836
99,40	460*)
99,82	252*)

Trichloressigsäure in Wasser.

% H_2O	Leitf. in C. G. S.-Einheiten bei 60°
0	0
0,8	$0{,}5 \cdot 10^{-15}$
3,13	16,2
6,06	211,5
10,15	1 830
19,49	21 150
28,74	68 800
53,0	238 000
68,8	307 000
80,5	292 000
91,8	185 000**)
95,9	105 000**)
97,95	57 100**)
98,98	29 900**)

*) Nach Ostwald berechnet.
**) Nach Kohlrausch berechnet.

Ameisensäure in Wasser.

% H_2O	Leitf. in C. G. S.-Einheiten bei 18°
2,47	$3{,}675 \cdot 10^{-13}$
4,33	6,304
11,07	18,54
18,28	32,76
45,01	78,41
61,71	99,48
78,23	$97{,}31 \cdot 10^{-13}$
84,79	86,17
90,51	70,69
97,70	39,50*)
99,43	19,38*)

*) Nach Ostwald.

1) Phil. Mag. **44**. 1—9.

Die Kurven für Essigsäure und Trichloressigsäure kommen vom Nullpunkt asymptotisch zur x-Achse (% H_2O), erreichen bei 83 resp. 75 % Wasser ein Maximum, um steil und fast senkrecht zur x-Achse bei 100 % zurückzukehren. Die Kurve für Ameisensäure verhält sich einfacher, insofern sie von 0—40 % eine gerade Linie ist; sonst verläuft sie ähnlich (Maximum bei 70 %). Verfasser meint nun, wenn die Dielektricitätskonstante des Lösungsmittels grösser als die des gelösten H_2O ist, wird die Kurve so verlaufen, dass die asymptotische Annäherung auf der Seite der grösseren Wasserkonzentration liegt, und schliesst, dass die Leitfähigkeit des Wassers in Ameisensäure noch nicht auf Ionisation des Wassers zurückzführen ist, zumal die Gefrierpunktserniedrigung der Ameisensäure durch Wasser kleiner als die für einfache Moleküle berechnete ist.

Diese Eigenthümlichkeit der Ameisensäure-Wasser-Mischung veranlasste eine Untersuchung von V. Nowak: „Spezifische elektrische Leitfähigkeiten und Gefrierpunkte von Lösungen von Wasser in Ameisensäure".[1] Die Leitfähigkeiten wurden nach der Kohlrausch'schen Methode, die Gefrierpunkte mit dem Beckmann'schen Apparat gemessen. Es zeigte sich, dass Ameisensäure, wenn sie geringe Wassermengen löst, ihre Leitfähigkeit erhöht, ihren Gefrierpunkt erniedrigt. Die Leitfähigeit ist zwischen 1—6 % proportional dem zugesetzten Wasser, Leitfähigkeit λ und Gefrierpunkt t_0, sowie Gefrierpunkt t_0 und Konzentration c sind umgekehrt proportional. Es bestehen die Relationen

$$\lambda = 6{,}10 + 10{,}546\ c$$
$$= 64{,}77 - 6{,}937\ t_0$$
$$t_0 = 8{,}52 - 1{,}537\ c.$$

Die spezifische Leitfähigkeit von Ameisensäureanhydrid (Gefrierpunkt 8,52°) ist $1{,}5 \times 10^{-9}$ (bezogen auf Quecksilber bei 8,52° und in guter Uebereinstimmung mit der Messung von Saposchnikoff), die Molekularleitfähigkeit 32×10^{-9}. — Der Temperaturkoeffizient ist zwischen 1—6 % Lösung übereinstimmend 0,020 für jeden Grad.

H. C. Jones und S. H. King maassen die Dissociation von Jodkalium in Alkohol, um die von Nernst und Thomson nachgewiesene Beziehung zwischen der dissociirenden Wirkung und der Dielektricitätskonstante zu demonstriren, nach der Siedepunktsmethode.[2] Bei JK fand sich die Dissociation etwa $^1/_3$ so gross als in Wasser, was mit dem Verhältniss der Dissociationskonstanten übereinstimmt.

1) Phil. Mag. **44.** 9—20.
2) Am. chem. Journ. **19.** 753—756.

Nach P. Dutoit und E. Aston[1] besteht eine Beziehung zwischen der Polymerisation flüssiger Körper und ihrer dissociirenden Kraft auf Elektrolyte. Die Annahme der Verfasser, dass alle, und nur solche Körper, die in flüssigem Zustande polymerisirt sind, z. B. alle hydroxylhaltigen Körper und einige andere organische Lösungsmittel, dissociirende Kraft besitzen, und dass diese Kraft nicht nur an das Vorhandensein einer OH-Gruppe oder überhaupt eines O-Gehaltes gebunden sei, wird bewiesen dadurch, dass zunächst alle Körper, die man als polymerisirt bezeichnen muss (wegen ihrer Kapillarerscheinungen oder anderer Eigenschaften), den in ihnen gelösten Elektrolyten Leitfähigkeit ertheilen, z. B. Wasser, Alkohol, Fettsäuren, Salpetersäure etc., ferner Propionitril, Aceton (vgl. Carrara S. 48), Methylethylketon, Methylpropylketon, Nitroaethan; dass dagegen alle bisher untersuchten nicht polymerisirten Lösungsmittel z. B. die von Kablukoff[2] und Verfasser untersuchten (Chlorbenzol, Aethyljodid, Ethylenbromid, Amylacetat etc.), nicht dissociirend wirken. Eine Tabelle enthält Leitfähigkeitsbestimmungen verschiedener Salze in Propionitril, Aceton, Methylethylketon, Methylpropylketon und Nitroäthan, die alle dissociirende Kraft besitzen.

Ueber feste Körper als Lösungsmittel liegt eine Arbeit von C. Fritsch:[3] „Ueber das elektrolytische Leitvermögen fester Körper“ vor. Die Arbeit behandelt die Aenderungen der Leitfähigkeit reiner Salze, die durch geringe Zusätze anderer Salze hervorgerufen wird (feste Lösungen) und den Temperaturkoeffizienten dieser Leitfähigkeit. Niederschläge von AgCl, AgBr, $PbCl_2$ etc. erhöhen ihre Leitfähigkeit, wenn man einige Tropfen NaCl- oder KBr-Lösung dazu tropft und das Ganze wieder sorgfältig trocknet. Aenderungen des Leitvermögens durch Belichtung konnte bei reinem AgCl nicht nachgewiesen werden, wohl aber nach NaCl-Zusatz. Messungen bei verschiedenen Temperaturen zeigten einen bedeutend grossen positiven Temperaturkoeffizienten des Leitungsvermögens sowohl bei reinen als verunreinigten Salzen. Die Aenderung der Leitfähigkeit einer Hauptsubstanz bei Verunreinigung mit verschiedenen Zusätzen ist bei Oxyden von derselben Grössenordnung.

Die Erscheinung, dass Substanzen, denen eine Ionisation nicht zugesprochen werden kann, unter dem Einfluss eines elektrischen Potentials in ihren Lösungen wandern, ist von A. Coehn[4] in einem

1) Compt. rend. **125.** 240—243.
2) Zeitschr. phys. Chem. **4.** 429 (1889).
3) Wied. Ann. **60.** 300—314.
4) Zeitschr. f. Elektrochemie **4.** 63—66.

Vortrag „Ueber elektrische Wanderung von Kolloiden“ besprochen worden. Schon Quincke und Wiedemann fanden, dass Wasser in einem Capillar-U-Rohr sich unter dem Einfluss eines elektrischen Potentials nach dem negativen Pol hinbewegt, und zwar, nach Helmholtz' Erklärung, weil es sich gegen das Glas positiv lädt. Ebenso wandern in Wasser suspendirte feste Theilchen nach dem positiven Pol, da sie gegen das Wasser (das sich gegen fast alle festen Körper positiv zu laden scheint) negativ geladen sind, während sie sich in Terpentin (das sich gegen feste Körper negativ lädt) zum negativen Pol bewegen. Gleich den festen Theilen verhalten sich Kolloide, wie Tannin, Karamel, kolloidales Eisenoxyd, Jodstärke. Dass auch bei letzteren beiden der wandernde Theil kolloidaler Natur ist, wird dadurch erwiesen, dass eine eingeschaltete Pergament-Membran nicht durchwandert wird.

Ueber dasselbe Thema handelt eine Arbeit: „Lösungen und Pseudolösungen. Die elektrische Konvektion gewisser gelöster Substanzen“, von H. Picton und S. E. Linder,[1] welche eine grosse Anzahl von nicht dissociirten Farbstoffen und anderen Stoffen untersucht und gefunden haben, dass alle diese Stoffe nicht wandern, wenn sie in eine absolut nichtleitende Flüssigkeit (Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform u. a.) gelöst oder eingebettet sind, wohl aber wenn das Lösungsmittel auch nur spurenweise Leitfähigkeit besitzt (Wasser, Alkohol), sowie, dass die Wanderungsrichtung von der Natur der Substanz, nicht vom Lösungsmittel abhängt. Letzter Schluss ist übereilt, weil Wasser und Alkohol die einzigen untersuchten Lösungsmittel sind und sie sich gegen die gelösten Körper vermuthlich in gleichem Sinne laden. Interessante Versuche machten Verfasser mit Mischungen von zwei entgegengesetzt wandernden Substanzen. Mischt man Anilinblau und Methylviolett zu gleichen Theilen, so wandern beide in Richtung des am schnellsten wandernden Stoffes (des Anilinblaus) zur Anode. Giebt man nun Ueberschuss von Methylviolett, so wandern beide zur Kathode. Giesst man Alkohol zu dieser wässerigen Lösung, so folgen beide Stoffe getrennt ihren normalen Wanderungsrichtungen. Es scheint, als ob sie in Wasser miteinander aggregirt seien, im Alkohol jedoch nicht. Diese Beobachtung wurde an mehreren Substanzen gemacht.

Ueber Ueberführungszahlen liegt uns aus dem Berichtsjahre nur eine Arbeit „Ueber die Abhängigkeit der Ueberführungszahlen des Kadmium in wässerigen Lösungen von der

1) Journ. of the chem. Soc. **414.** 568—573.

Temperatur“ von V. Gordon[1] vor. Messungen der Gesammt- und Stromwärme des Elementes: Cd | $CdSO_4$ aq | $CuSO_4$ aq | Cu bei 0° und 15—20°[2] liessen eine Steigerung der elektromotorischen Kraft mit der Temperatur erkennen, der eine vollkommen proportionale Aenderung der chemischen Wärme parallel läuft. Im Sinne der Theorie von Nernst müsste dies auf Abnahme der Kadmiumionenkonzentration schliessen lassen, die der von Hittorf beobachteten erhöhten Bildung von Molekularaggregaten bei höheren Temperaturen entspräche; dann müssten aber auch die Ueberführungszahlen bei höheren Temperaturen einen geringeren oder gleichen Betrag als bei niederen Temperaturen haben, auf keinen Fall einen höheren. Das Mittel aus mehreren Messungen ergab für die Ueberführungszahl des Kadmium in einer Kadmiumsulfatlösung von 11,56%: 0,328 bei 8—10°, 0,283 bei 40°, 0,281 bei 79—80°; 34,8%: 0,197 bei 8—10°, 0,190 bei 39—40°, 0,203 bei 68—70°; Kadmiumbromidlösung von 29—29,5%: 0,106 bei 7—8°, —0,040 bei 39—40°, 0,030 bei 74—76°; hier scheint eine Vergrösserung der Konzentration der Molekularaggregate stattgefunden zu haben, doch warnt Verfasser, daraus Schlüsse zu ziehen, da bei höher konzentrirten Kadmiumjodidlösungen die Ueberführungszahl wieder konstant ist; Kadmiumjodidlösung von 35—35,5%: —0,232 bei 40—41°, —0,231 bei 73—75°. Hittorf fand bei niederer Temperatur in 35,32% Kadmiumjodid $n_{cd} = -0{,}258$. Eine direkte Bestätigung, dass in Kadmiumsalzlösungen bei höherer Temperatur mehr Molekularaggregate sind, lässt sich hieraus vor der Hand noch nicht gewinnen. Wenn dieselben bei höheren Temperaturen beständiger sind, so müssten sie nach der Thermodynamik unter Wärmeabsorption aus den einfachen Molekülen entstehen. Jahn und Thomsen haben aber für das $CdSO_4$ eine mit der Temperatur steigende Bildungswärme gefunden. Es liegen also noch Verhältnisse vor, die der Aufklärung bedürfen.

Zum Schluss dieses Kapitels sei noch eine Arbeit „Ueber den Widerstand von wässerigen Salzlösungen in Bewegung“ von J. Bosi[3] erwähnt, in der er einen Einfluss der Bewegung gefunden zu haben meint. Da die Versuchsbedingungen in keiner Weise variirt, und in Folge dessen die Resultate rein zufälliger Natur sind, obendrein die Abweichungen vom Widerstande der ruhenden Flüssigkeit verschieden gross sind, wenn die Bewegungsrichtung umgekehrt wird, ist auf die Resultate nichts zu geben.

1) Zeitschr. phys. Chem. **23.** 468—482.

2) Jahn, ib. **18.** 412 (1895); Braun und Thomson ib. **5.** 481 (1890).

3) Il nuovo Cim. (4) **5.** 249—266.

Elektrische Energie.

Zur Theorie der galvanischen Stromerzeugung liefert W. Nernst eine Fortsetzung und Erweiterung seines Referats über Berührungselektrizität (Jahrb. **3**, 19) in einem Aufsatz: Ueber das chemische Gleichgewicht, elektromotorische Wirksamkeit und elektrolytische Abscheidung von Metallgemischen.[1]

1. Chemisches Gleichgewicht. Ein Gemisch von zwei Metallen, (Amalgam, isomorphes Gemisch, mechanisches Gemisch) sei mit einer wässerigen Lösung im Gleichgewichte; denken wir uns das eine Metall in Lösung gehend, während gleichzeitig das zweite in äquivalenter Menge ausgefällt wird, so muss die bei dieser virtuellen Verschiebung geleistete Arbeit gleich Null sein. Wir finden so die Gleichgewichtsbedingungen:

$$A - F_1 + \frac{RT}{n_1} \ln \frac{P_1}{p_1} + F_2 - \frac{RT}{n_2} \ln \frac{P_2}{p_2} = 0, \qquad (1)$$

und damit kein Strom fliesst:

$$A - F_1 + F_2 = 0. \qquad (2)$$

Darin bedeutet F_1 die Potentialdifferenz des ersten Metalles gegen die Lösung, P_1 seine elektrolytische Lösungstension, p_1 den osmotischen Druck seiner Ionen, n_1 den chemischen Werth, und die gleichen Buchstaben mit dem Index 2 beziehen sich auf das zweite Metall. A ist die etwaige elektrische Kontaktkraft zwischen den beiden Metallen, T die absolute Temperatur, R die Gaskonstante. Für den Fall, dass das Metallgemisch homogen ist, wird natürlich $F_1 = F_2 = F$ und $A = 0$. In jedem Falle erhalten wir aus (1) und (2)

$$\frac{RT}{n_1} \ln \frac{P_1}{p_1} = \frac{RT}{n_2} \ln \frac{P_2}{p_2} \qquad (3)$$

$$\text{oder} \quad \sqrt[n_1]{\frac{P_1}{p_1}} = \sqrt[n_2]{\frac{P_2}{p_2}}. \qquad (4)$$

Als Beispiel führt Verfasser einen von A. Ogg[2] („Ueber das Lösungsgleichgewicht zwischen Amalgamen und Elektrolyten") untersuchten Fall an. Ogg hat durch Schütteln von Hg mit $AgNO_3$-Lösung einen Gleichgewichtszustand (vermöge der Reaktion $Hg + \overset{+}{Ag} = \overset{+}{Hg} + Ag$) hergestellt, der wegen des gleichen Dissocia-

1) Zeitschr. Phys. Chem. **22.** 539—542.
2) ib. 536—538.

tionszustandes von $AgNO_3$ und $HgNO_3$ der Formel $a = k \cdot b \cdot c$ gehorchen muss, wo k die Gleichgewichtskonstante, a und b die in Lösung befindlichen Mengen Ag und Hg, und c die Konzentration des gebildeten Amalgams an Silber sind; die experimentelle Untersuchung ergab die Richtigkeit dieser Ueberlegung, indem k sich als konstant erwies. Wendet man diesen Fall auf Gleichung (4) an, so ist $n_1 = n_2 = 1$ zu setzen, und P_1 ist der Konzentration des Amalgams proportional; P_2 ist konstant, weil die Lösungstension des im grossen Ueberschuss vorhandenen Hg als konstant anzusehen ist. Man erhält so, wenn man für P_1, $P_2 =$ Konst., p_1 und p_2 die von Ogg benutzten Werthe einsetzt:

$\frac{b}{a} = \frac{\text{Konst.}}{c}$, wo Konst. P_2 und sämmtliche Proportionalitätsfaktoren enthält, d. i. $a =$ Konst. $\times\, b \cdot c$, die Gleichung von Ogg.

2. Elektromotorische Wirksamkeit. Die Potentialdifferenzen F_1 und F_2 eines mechanischen Gemenges zweier Metalle sind einzeln nach der Nernst'schen Formel zu berechnen; die Potentialdifferenz F eines homogenen Gemisches lässt sich aus der Arbeit berechnen, deren es zum Transporte der Elektricitätsmenge 1 aus der Elektrode in die Lösung bedarf:

$$F = \nu \frac{RT}{n_1} \ln \frac{P_1}{p_1} + (1-\nu) \frac{RT}{n_2} \ln \frac{P_2}{p_2}, \qquad (5)$$

worin ν den Bruchtheil der Elektricitätsmenge bedeutet, der gebunden an die Ionen des ersten Metalles, $1 - \nu$ demgemäss denjenigen, der gebunden an die Ionen des zweiten Metalles aus der Elektrode in die Lösung übertritt. Aus Gleichung (5) folgt in Verbindung mit Gleichung (3):

$$F = \frac{RT}{n_1} \ln \frac{P_1}{p_1} = \frac{RT}{n_2} \ln \frac{P_2}{p_2}. \qquad (6)$$

3. Elektrolytische Abscheidung und Auflösung. Während also die oben eingeführte Grösse ν für die Theorie der elektromotorischen Wirksamkeit sich als unwesentlich herausstellt, ist sie von maassgebender Bedeutung für die Theorie der elektrolytischen Abscheidung und Auflösung, denn sie giebt uns an, wie viel von jedem Metalle durch den Strom aufgelöst oder abgeschieden wird. Diese Prozesse müssen sich offenbar nun so vollziehen, dass an der Grenzfläche das chemische Gleichgewicht in jedem Augenblicke gewahrt bleibt (andernfalls würde sich das Gleichgewicht sekundär von selbst herstellen, und die elektrochemischen Prozesse hörten auf reversibel zu sein, was höchst unwahrscheinlich ist). Bei endlicher Stromdichte sind demgemäss die Diffusionserscheinungen

in der wässerigen Lösung wie auch im flüssigen Amalgam von grösster Bedeutung; bei unendlich kleinen Stromdichten kommen im allgemeinen die relativen Mengen von Lösung und Metall in Betracht. Es gilt die Gleichung:

$$\delta \sqrt[n_1]{\frac{P_1}{p_1}} \cdot \sqrt[n_2]{\frac{p_2}{P_2}} = 0$$

für die Grenzfläche von Metall und Lösung, mit Hilfe deren und der sonstigen Versuchsbedingungen ν von Fall zu Fall zu ermitteln ist.

Betrachtet man nun die elektrolytische Abscheidung zweier Metalle von gleichem chemischen Werthe, die als mechanisches Gemenge (nicht als feste oder flüssige Lösung) ausfallen, so ist P_1 und P_2 konstant, und man findet leicht

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{p_1}{p_2} = \text{Konst.}, \quad \nu = \frac{P_1}{P_1 + P_2}, \quad 1 - \nu = \frac{P_2}{P_1 + P_2};$$

d. h. die Metalle fallen in dem Verhältniss der Ionenkonzentration aus, wie es im Gleichgewichtszustande vorhanden ist. Die gleichzeitige Abscheidung von Chlor und Sauerstoff aus verdünnter Salzsäure ist ebenfalls nach obiger Formel zu berechnen. Ternäre etc. Metallgemische lassen sich natürlich in ganz gleicher Weise behandeln. Zum Schluss bemerkt Verfasser, dass die experimentelle Durchführung dieser Theorie in vieler Hinsicht, besonders auch für das Studium der Metalllegierungen und für ihre elektrolytische Darstellung von grossem Interesse sein wird.

Ebenfalls von grosser Bedeutung ist die Arbeit von St. Bugarszky[1] „Ueber die Aenderung der freien Energie bei Bildung unlöslicher Quecksilberverbindungen.“ Nicht die Aenderung der gesammten Energie, wie von Thomson und Berthelot angenommen wurde, sondern diejenige der freien Energie muss als Maass der von den Affinitätskräften geleisteten Arbeit festgesetzt werden (Helmholtz). Verfasser benutzt die Gibbs-Helmholtz'sche Gleichung $E = U + T \cdot \frac{dE}{dT}$, um einerseits die Richtigkeit seiner Voraussetzungen über die in den untersuchten (reversiblen) Ketten sich abspielenden Reaktionen zu prüfen (Bestimmung der E. M. K. und ihres Temperaturkoeffizenten und Vergleich der daraus berechneten Arbeitsäquivalente mit der anderweither bekannten Wärmetönung), andererseits, wenn die Reaktion zweifellos bekannt ist, die Wärmetönung zu berechnen, und somit die thermochemischen Daten zu kontrolliren. Die gebundene

1) Zeitschr. anorg. Chem. **14.** 145—163.

Energie (gesammte minus freie Energie) die hier durch den Ausdruck $T\frac{dE}{dT}$ repräsentirt ist, kann nur gleich O sein, wenn entweder die Umsetzung beim absoluten Nullpunkt stattfindet, oder die elektromotorische Kraft unabhängig von der Temperatur ist. Zur Messung wurden Reaktionen gewählt, bei denen unlösliche Quecksilber-, und zwar Merkuroverbindungen gebildet werden; die Zellen waren nach dem Schema Hg | HgX fest, 0,01 n KX | 0,01 n KY, HgY fest | Hg aufgebaut, und zwar waren 0,01 n KX und 0,01 n KY in einer Normallösung eines indifferenten Kaliumsalzes aufgelöst, um die elektromotorische Kraft an der Berührung der beiden Lösungen möglichst zu eleminiren (dieselbe verschwindet nach der Nernst-Plank'schen Formel nahezu, da die Konzentration der X- und Y-Lösung gegen diejenige des indifferenten Salzes zu vernachlässigen ist). Die für das Anion reversiblen Elektroden kamen in den einen, die betreffende Kaliumsalzlösung in den anderen Schenkel je eines H-förmigen Röhrchens. Die Röhren wurden durch Heber mit den beiden Schenkeln eines U-Rohres, das mit der Normallösung des indifferenten Salzes gefüllt war, verbunden, um Vermischung durch Diffusion zu verhindern. Die Temperatur wurde durch Wasserbäder mit schmelzendem Eis auf 0° oder durch einen Dampfregulator, der als Flüssigkeit ein passendes Gemisch von Aether in Alkohol enthielt, auf 43° konstant gehalten. Die E. M. K. wurden nach der Poggendorf-du Bois Reymond'schen Kompensationsmethode gegen ein Leclanché-Element gemessen; die Messungen stimmten auf 1—3 Zehntausendstel Volt. Verfasser theilt drei Tabellen mit, die in der Tabelle Seite 62 und 63 vereinigt sind. — Die in der achten Spalte stehenden Wärmetönungen sind den Messungen von Berthelot, Thomson, Varet u. a. entnommen. Die in Spalte 5, 6 und 7 verzeichneten Werthe sind aus den Messungen des Verfassers durch Multiplikation mit n erhalten (n elektrochemisches Aequivalent, 23 117 der Faktor, mit dem die Volts (E) zu multipliciren sind, um Grammkalorien zu ergeben). Mit Ausnahme der beiden letzten Fälle, wo vermuthlich sekundäre Prozesse mitwirken und der Temperaturkoeffizient eine Funktion der Temperatur ist, findet man, dass die Uebereinstimmung zwischen Q und $F + G$ sehr gut ist. Im allgemeinen sind die Prozesse exothermisch, d. h. $F < Q$; Fall 6 repräsentirt jedoch einen von selbst verlaufenden endothermischen Prozess, ein Beispiel, das die Unrichtigkeit des Berthelot-schen Prinzips beweist. Von besonderem Interesse ist es, dass es hier gelang ein stromlieferndes Element aufzubauen, dessen Reaktionsverlauf unter Wärmeaufnahme vor sich geht, ein bisher noch nicht

Anordnung der Ketten mit Bezeichnung der positiven Stromrichtung innerhalb der Ketten, und der Aequivalente ($= n$)	In der Kette vor sich gehende chemische Reaktion
$Hg \mid \underbrace{HgCl,\ 0{,}01\ n.-KCl}_{n.-KNO_3} \mid n.-KNO_3\ (n=1) \mid \underbrace{0.01\ n.-KBr,\ HgBr}_{n.-KNO_3} \mid Hg$	$HgCl$ (fest) $+ KBr$ (gel.) $= HgBr$ (fest) $+ KCl$ (gel.)
$Hg \mid HgC_2H_3O_2,\ n.-KC_2H_3O_2 \mid n.-KC_2H_3O_2\ (n=1) \mid \underbrace{0{,}01\ n.-KBr,\ HgBr}_{n.-KC_2H_3O_2} \mid Hg$	$HgC_2H_3O_2$ (fest) $+ KBr$ (gel.) $= HgBr$ (fest) $+ KC_2H_3O_2$ (gel.)
$Hg \mid \underbrace{HgCl,\ 0{,}01\ KCl}_{n.-KNO_3} \mid n.-KNO_3\ (n=1) \mid \underbrace{0{,}01\ KJ,\ HgJ\ (gelb)}_{n.-KNO_3\text{*)}} \mid Hg$	$HgCl$ (fest) $+ KJ$ (gel.) $= HgJ$ (gelb, amorph) $+ KCl$ (gel.)
$Hg \mid \underbrace{HgCl,0{,}01\ KCl}_{n.-KNO_3} \mid n.-KNO_3\ (n=1) \mid \underbrace{0{,}01\ KJ,\ HgJ\ (grünlich\text{-}gelb)}_{n.-KNO_3} \mid Hg$	$HgCl$ (fest) $+ KJ$ (gel.) $= HgJ$ (grünl.-gelb, amorph) $+ KCl$ (gel.)
$Hg \mid HgAc,\ n.-KAc \mid n.-KAc\ (n=1) \mid \underbrace{0.01\ KJ,\ HgJ\ (gelb)}_{n.-KAc} \mid Hg$	$HgAc$ (fest) $+ KJ$ (gel.) $= HgJ$ (gelb) $+ KAc$ (gel.)
$Hg \mid \underbrace{HgCl,\ 0{,}01\ KCl}_{n.-KNO_3} \mid n.-KNO_3\ (n=2) \mid \underbrace{0{,}01\ KOH,\ Hg_2O}_{n.-KNO_3} \mid Hg$	$2\,HgCl$ (fest) $+ 2\,KOH$ (gel.) $= Hg_2O$ (fest) $+ H_2O + 2\,KCl$ (gel.)*)
$Hg \mid HgAc\ n.-KAc \mid n.-KAc\ (n=2) \mid \underbrace{0{,}01\ KOH,\ Hg_2O}_{n.-KAc} \mid Hg$	$2\,HgAc$ (fest) $+ 2\,KOH$ (gel.) $= Hg_2O$ (fest) $+ H_2O + 2\,KAc$ (gel.)
$Hg \mid \underbrace{HgCl,\ 0{,}01\ KCl}_{n.-KNO_3} \mid n.-KNO_3\ (n=2) \mid \underbrace{0{,}01\ K_2SO_4,\ Hg_2SO_4}_{n.-KNO_3} \mid Hg$	Hg_2SO_4 (fest) $+ 2\,KCl$ (gel.) $= 2\,HgCl$ (fest) $+ K_2SO_4$ (gel.)*)
$Hg \mid \underbrace{HgCl,\ 0{,}01\ KCl}_{n.-KNO_3} \mid n.-KNO_3\ (n=2) \mid \underbrace{0{,}01\ KSH,\ HgS}_{n.-KNO_3} \mid Hg$	$2\,HgCl$ (fest) $+ 2\,KSH$ (gel.) $= HgS$ (fest) $+ Hg$ (fl.) $+ 2\,KCl$ (gel.) $+ H_2S$ (gel.)
$Hg \mid HgCl\ 0{,}01\ KCl \mid n.-KNO_3,\ 0{,}002\ n.-HNO_3\ (n=1) \mid \underbrace{0{,}01\ HgNO_3}_{n.-KNO_3,\ 0{,}002\ n.-HNO_3} \mid Hg$	$HgNO_3$ (gel.) $+ KCl$ (gel.) $= HgCl$ (fest) $+ KCl$ (gel.)

*) Bedeutet Druckfehler im Original, die nach einem auf Anfrage freundlichst vom

Elektromotorische Kraft in Volt E	Temperaturkoeffizient der elektromotorischen Kraft $\frac{dE}{dT}$	Abnahme der gebundenen Energie in Grammkalorien $G = -n \cdot 23117 \frac{dE}{dT} \cdot T$	Abnahme der freien Energie in Grammkalorien $F = n \cdot 23117\, E$	Abnahme der Gesammt-Energie $F + G$	Wärmetönung der Reaktion in Grammkalorien Q	Differenz $F + G - Q$
0,1249 bei 43,3° C.*) 0,1285 „ 18,5° C. 0,1311 „ 0° C.	— 0,000144	964	2 971	3 935	4 010	— 75
0,2474 bei 18,5° C. 0,2667 „ 0° C.	— 0,00104	6 906	5 717	12 620	12 000	+ 620
0,3017 bei 43,3° C.*) 0,3086 „ 18,5° C. 0,3131 „ 0° C.	— 0,000270	1 819	7 134	8 953	9 310	— 357
0,3017 bei 43,3° C. 0,3083 „ 18,5° C. 0,3131 „ 0° C.	— 0,000265	1 786	7 127	8 913	9 160	— 247
0,4277 bei 18,5° C. 0,4498 „ 0° C.	— 0,00118	7 951	9 883	17 834	17 275	+ 559
0,1846 bei 43,3° C. 0,1636 „ 18,5° C. 0,1483 „ 0° C.	+ 0,000837	— 11 276	7 566	— 3 710	— 3 280	+ 430
0,2626 bei 18,5° C. 0,2641 „ 0° C.	— 0,000081	1 092	12 138	13 230	13 270	— 40
0,2857 bei 43,5° C. 0,3015 „ 18,7° C. 0,3131 „ 0° C.	— 0,000627	8 440	13 940	22 380	23 330	— 950
0,9098 bei 43,3° C. 0,8944 „ 18,5° C. 0,8781 „ 0° C.	+ 0,000748	— 10 200	41 348	31 148	33 555	— 2307
0,2837 bei 43,5° C. 0,2998 „ 18,7° C. 0,3109 „ 0° C.	— 0,000621	4 175	6 930	11 105	12 160	— 1055

Verf. zugesandten korrigirten Sonderabdruck verbessert sind. n. — bedeutet normal.

verwirklichter Fall. Aus Fall 3 und 4 sieht man, dass das gelbe und das grünlichgelbe Merkurojodid identisch und nicht isomer sind. Zum Schluss schlägt Verfasser vor, die sich abspielenden Energieänderungen in Gleichungen nach folgendem Beispiel auszudrücken:
[Hg Cl (fest) + K Br (0,01) = Hg Br (fest) + K Cl (0,01] + 2971 kal., 18,5° für Aenderung der freien, und

Hg Cl (fest) + K Br (gel.) = Hg Br (fest) + K Cl (gel.) + 4010 kal., für Aenderung der gesammten Energie.

Ueber den bereits in einer kurzen Mittheilung (vergl. Jahrb. 3 22) behandelten Stoff „Elektrolytische Thermoketten" von W. Duane ist die ausführliche Abhandlung[1] erschienen. Es wurden mit einer sehr eleganten Versuchsanordnung Ketten nach dem Schema

Elektrode | Lösung I | Lösung II | Lösung I | Elektrode
T_1 T_2

nach der Kompensationsmethode gemessen, in der Art, dass die Kalomel-Elektroden dieselbe Temperatur hatten und ihre Potentialunterschiede, die sich nicht ganz vermeiden liessen, ohne Schwierigkeit direkt gemessen und so in Rechnung gezogen werden konnten. Die durch das Experiment zu bestätigende Nernst'sche Gleichung

$$E = R\left(\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} T_1 - \frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2} T_2\right) \ln \frac{c'}{c''},$$

in der u und v die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen (die Indices $_1$ und $_2$ beziehen sich auf die beiden Kontaktflächen) und c' und c'' die Konzentrationen der Lösungen sind, welche denselben Stoff in verschiedenen Konzentrationen enthielten, wurde so umgeformt, dass für die Wanderungsgeschwindigkeiten die Ueberführungszahlen gemäss der Beziehung $\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} = 1 - 2n$, und $\frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2} = 1 - 2n_2$, wo n_1 und n_2 die Ueberführungszahlen bei den absoluten Temperaturen T_1 und T_2 sind, eingesetzt wurden, sowie $n[1 + a(t - 18°)]$ für n_t; $\frac{dn}{dT}$ wurde als linear angenommen, so dass die Gleichung schliesslich lautet (t sind Celsiusgrade)

$$E = R\{(T_1 - T_2)(1 - 2n) - 2na\ [T_1(t_1 - 18°) - T_2(t_2 - 18°)]\} \ln \frac{c'}{c''}.$$

Aus dieser Gleichung und mehreren an einer Kette 0,01 und 0,1 normal NaCl bez. KCl gemachten Messungen wurde a berechnet, der Mittelwerth genommen und mit $n = 0{,}511$, $a = 0{,}000\,253$ für KCl und $n = 0{,}606$, $a = -0{,}000\,485$ für NaCl die elektromotorischen Kräfte berechnet. Die Uebereinstimmung mit den Messungen ist recht gut,

1) Dissert. Berlin 1897.

doch ist sie wegen der Berechnungsweise von a kein überzeugender Beweis der Formel. Die Wanderungsgeschwindigkeiten des Chlors sind nach Ostwald bei $18° = 62{,}4$, bei $25° = 72$; berechnet man aus v_{18} und dem aus a ableitbaren Temperaturkoeffizienten von v ($a_v = 0{,}02219$) die zweite Zahl, so bekommt man 72,09, d. h. der Werth von a ist sehr wahrscheinlich. Anders gestaltet sich die Sache bei einer Kette verschieden konzentrirter Salzsäure. Hier berechnet sich a_n aus dem a für NaCl und dem bekannten Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit zu 0,00 500. Folgende Tabelle veranschaulicht die Uebereinstimmung.

t_1	t_2	$t_2 - t_1$	E. M. K. $\times 10^4$ beob.	ber.
13,2	22,2	9,0	2,24	2,36
13,3	33,4	20	4,28	4,38
13,5	43,3	29,8	5,40	5,37
13,7	54,2	40,5	5,46	5,56
13,9	63,6	49,7	4,76	4,77
14,1	72,2	58,1	3,42	3,89

Die Uebereinstimmung ist in Anbetracht der grossen Versuchsfehler und der Kleinheit der zu messenden Grössen ausgezeichnet. Denkt man sich t_1 konstant und differenzirt die Gleichung für E nach T_2, so findet man, dass $\frac{dE}{dT_2}$ für $T_2 = 324$ oder $t_2 = 51$ gleich Null wird, d. h. die E. M. K. muss dort ein Maximum haben. Dies wird durch das Experiment glänzend bestätigt, ein schlagender Beweis der Nernst'schen Theorie. Ebensogut ist die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung bei Ketten mit HNO_3, wo ebenfalls a aus den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeiten und dem a für HCl erschlossen wurde (zu 0,00441; n ist $= 0{,}167$).

Enthalten Lösung I und II verschiedene gelöste Stoffe aber von derselben Konzentration, so könnte man die E. M. K. der Kette aus der Summe der nach der Planck'schen Formel $E = RT \ln \frac{u' + v''}{u'' + v'}$ berechneten Trennungsflächenpotentiale finden. Versuche gaben jedoch ganz abweichende Werthe, so dass anzunehmen ist, dass durch das Temperaturgefälle noch andere auf die Ionen wirkende Kräfte hervorgerufen werden, doch konnte die Natur derselben nicht festgestellt werden.

Unsere am meisten gebrauchten und verbreitetsten Normalelemente, das Clark- und das Kalomelelement, sind zum Gegenstand mehrerer Untersuchungen gemacht worden. Zunächst ist die Umwandlung

des Zinksulfats beim Clarkelement von W. Jaeger,[1] studirt worden. Bekanntlich wandelt sich das Zinksulfat $ZnSO_4, 7H_2O$ (1) bei 39° unter Volumvermehrung in $ZnSO_4, 6H_2O + H_2O$ (2) um, bei welcher Temperatur die Löslichkeitskurve einen Knick hat; die Fortsetzung der sich dort treffenden Kurven kann nur auf wenige Grade verfolgt werden. An der Hand der Aenderungen der E. M. K. des Clarkelementes mit der Temperatur ist es jedoch möglich, letzterer Modifikation bis 0° zu folgen. Da die Löslichkeit der Modifikation (2) grösser ist als von (1), muss die elektromotorische Kraft des Clarkelementes unterhalb 39° kleiner sein, wenn das Zinksulfat in Mod. (2) in demselben enthalten ist, als mit Mod. (1). Andererseits ist der

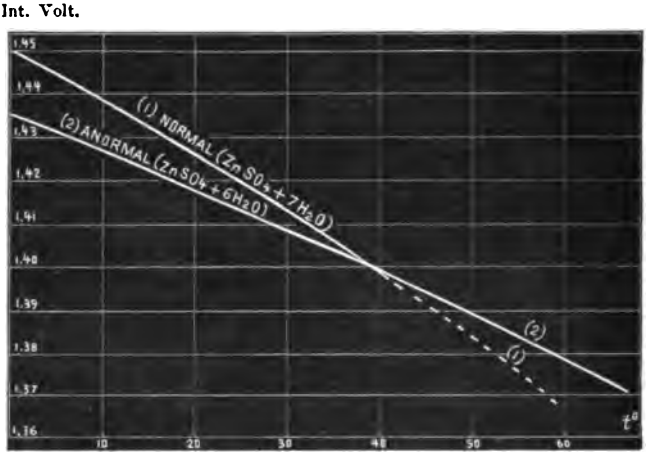


Fig. 19.

Temperaturkoeffizient des Elementes (1) grösser als von (2). Fig. 19 zeigt den beobachteten Verlauf der E. M. K. mit der Temperatur bei beiden Modifikationen. Die Gleichungen obiger Kurven sind für das normale Element (1):

$$E_t = 1{,}4000 - 0{,}00152\,(t - 39) - 0{,}000007\,(t - 39)^2$$

und für das anomale Element (2):

$$E_t' = 1{,}4000 - 0{,}00102\,(t - 39) - 0{,}000004\,(t - 39)^2.$$

Die Messungen wurden in einem Petroleumbade, das in einem Wasserbad auf konstanter Temperatur gehalten wurde, nach der Häussner'schen Kompensationsmethode ausgeführt. Vergleichselement war ein Cadmiumelement (vgl. d. Jahrb. **3**, 48) von 1,019 int. Volt bei 20°. Nach dem Erwärmen blieben die Elemente meistens

1) Wied. Anm. **63.** 354—365.

auf mehrere Tage anomal, konnten jedoch durch Einwerfen eines Krystalles $ZnSO_4, 7H_2O$ sehr viel schneller wieder zurückverwandelt werden. Die ausgezogenen Kurventheile konnten experimentell verfolgt werden. Einige Photographieen zeigen sehr anschaulich diese Verwandlungen, ebenso einige Zahlenreihen, die durch abwechselndes Erwärmen von 0° auf 62° und Abkühlenlassen erhalten sind. Die Fehler gegen die nach obigen Gleichungen berechneten Werthe übersteigen 1‰ selten. Aehnliche Verhältnisse findet man übrigens bei Kadmiumelementen.

Der Temperaturkoeffizient des Potentials der Kalomelelektrode gegen verschiedene gelöste Elektrolyte ist von Th. W. Richards[1] neu bestimmt worden. Verfasser wurde zu dieser Arbeit veranlasst durch die Versuche von Gockel[2], der bei der Untersuchung von Elementen nach dem Typus

$Hg — HgCl — MCl_n — HgCl — Hg$

und bei Anwendung verschiedener Metalle für M (z. B. Zn, Cd, Ba, Sr, Na; es wurden die beiden Elektroden auf verschiedene Temperaturen gebracht und die elektromotorischen Kräfte bestimmt) fand, dass die Kalomelelektroden je nach den zugesetzten Metallchloriden verschiedene Temperaturkoeffizienten zeigten, was sich mit der Gibbs-Helmholtz'schen Formel durchaus nicht vereinigen lässt. Zunächst wiederholte Verfasser Gockels mit $^1/_2$ normalen Lösungen gemachte Versuche, und fand im Mittel vieler gut übereinstimmender Messungen zwar nicht dieselben Werthe, aber doch Unregelmässigkeiten, indem z. B. der Temperaturkoeffizient mit $^1/_2$ normaler Salzsäure = 0,00030, mit $^1/_2$ normalem Chlorkalium 0,00062 war (bei 20—25°). Diese auffallenden Verhältnisse näher zu untersuchen, ist Thema der Arbeit. Aus den Versuchen schliesst Verf. an der Hand von Tabellen, dass der Temperaturkoeffizient sehr von der Konzentration der Lösung abhängt, indem er mit der Ver-

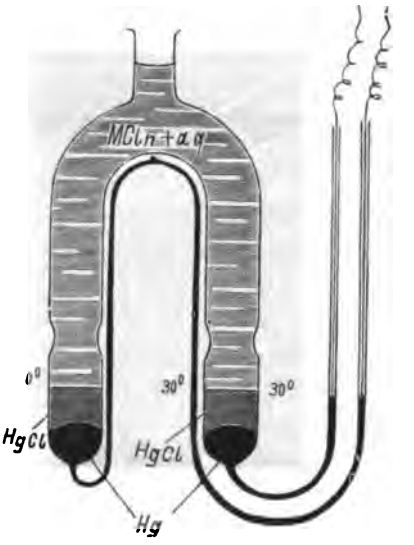


Fig. 20.

1) Zeitschr. phys. Chem. **24.** 39—54.
2) Wied. Ann. **24.** 618 (1885).

dünnung steigt; dass kleine Mengen von Verunreinigungen nur geringe Unterschiede veranlassen; dass der Temperaturkoeffizient mit der Temperatur abnimmt; vor allem, dass die Umsetzung nach der Formel $2\,HgCl = HgCl_2 + Hg$ sehr starke Unregelmässigkeiten hervorruft. Versuche über diese Umsetzung erwiesen, dass sie zweifellos stattfindet bei Gegenwart von Metallchloriden, jedoch weder von Licht noch gelöster Luft beeinflusst wird, auch nicht von der Natur des an das Halogen gebundenen Metalls, wohl aber sehr von der Konzentration, indem in konzentrirteren Lösungen die Reaktionsgeschwindigkeit grösser ist. Es wird z. B. etwa ein Decigramm Quecksilberchlorid in einem Liter normaler Chlorkaliumlösung bei 20° gebildet, während $^1/_{10}$—$^1/_{100}$ Normallösungen schon fast keinen Einfluss mehr zeigen. Zufügung von Merkurisalz erhöht aber das Potential der Elektrode.

Unter Vermeidung dieser Versuchsfehler wurden die endgültigen Messungen mit den Ketten

$$Hg \mid HgCl \mid MCl_n \mid HgCl \mid Hg$$

durch Ermittelung der elektromotorischen Kraft nach der Poggendorff'schen Methode gemacht. Die beiden Schenkel des Glasapparates (Fig. 20 S. 67) wurden auf 0° resp. 30° gehalten. Die Zuleitung ist derart, dass die Kontaktstellen Pt | Hg bei beiden Elektroden dieselbe Temperatur hatten, um nicht erwünschte Thermoströme zu vermeiden. Die Messungen mit $^1/_{10}$ normalen Lösungen waren die besten, da bei $^1/_1$ norm. Lösungen sich zu viel Merkurisalz bildete, bei $^1/_{100}$ norm. der Widerstand zu gross wurde. Zunächst giebt Verfasser eine Tabelle, die die Veränderung des Temperaturkoeffizienten mit der Verdünnung veranschaulicht. Einige Beispiele seien hier wiedergegeben.

	Temperaturkoeffizient mit:		
	$^1/_1$	$^1/_{10}$	$^1/_{100}$
H Cl	$0{,}0_3 33$	$0{,}0_3 54$	$0{,}0_3 66$
Li Cl . . .	$0{,}0_3 63$	$0{,}0_3 83$	$0{,}0_2 10$
Na Cl . . .	$0{,}0_3 56$	$0{,}0_3 78$	$0{,}0_3 95$
Cd Cl . . .	$0{,}0_3 69$	$0{,}0_3 82$	$0{,}0_3 97$
NH_4Cl . . .	$0{,}0_3 58$ (?)	$0{,}0_3 85$ (?)	$0{,}0_2 120$ (?)

K Cl, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $MgCl_2$, $ZnCl_2$ haben ähnliche Werthe wie Na Cl. H Cl und NH_4Cl nehmen eine anomale Stellung ein, vielleicht ersteres wegen der Wasserstoffionen, letzteres wegen der Neigung Amidverbindungen zu bilden. Bemerkenswerth ist, dass jede Verdünnung ungefähr denselben Einfluss auf den Temperaturkoeffizienten hervorbringt, im Mittel $0{,}0_3 18$—$0{,}0_3 19$, die Verände-

rungen gehen also nicht den Verdünnungen proportional (1 : 10 : 100), sondern deren Logarithmen.

Verfasser berechnet nun mit Hülfe der Nernst'schen Formel $\pi = R \cdot T \ln \frac{P}{p}$ (π Potentialdifferenz, P der Lösungsdruck der Chlorelektroden, p der osmotische Druck der Chlorionen) den Temperaturkoeffizienten $\frac{d\pi}{dT}$. Da weder P noch p als konstant anzusehen ist, lautet das Differential

$$d\pi = R \cdot \left(d T \ln \frac{P}{p} + T \frac{dP}{P} - T \frac{dp}{p} \right).$$

Aus einer Ueberschlagsrechnung (?) ergiebt sich jedoch, dass die letzten zwei Summanden zusammen nur $^1/_{10}$ der ganzen Klammer ausmachen, sie können also vernachlässigt werden, so dass

$$\frac{d\pi}{dT} = R \cdot \ln \frac{P}{p} = 0{,}0_3198 \log \frac{P}{p} \text{ ist.}$$

P wird nun aus dem für K und Na beobachteten Temperaturkoeffizienten und dem Dissociationsgrad α zu 525 resp. 585 berechnet, und für die Berechnung der Temperaturkoeffizienten der Ketten mit anderen Metallchloriden 550 als Mittel in Rechnung gesetzt.

Stärke der Lösung		α	Temperaturkoeffizient ber.	Temperaturkoeffizient beob.	Differenz im Mittel
$BaCl_2$	$^1/_1$	0,57	$0{,}0_3 59$	$0{,}0_3 53$	
	$^1/_{10}$	0,75	$0{,}0_3 77$	$0{,}0_3 73$	$0{,}0_4 4$
	$^1/_{100}$	0,88	$0{,}0_3 95$	$0{,}0_3 92$	
$CdCl_2$	$^1/_1$	0,20	$0{,}0_3 68$	$0{,}0_3 68$	
	$^1/_{10}$	0,47	$0{,}0_3 81$	$0{,}0_3 82$	$0{,}0_4 0$
	$^1/_{100}$	0,75	$0{,}0_3 97$	$0{,}0_3 97$	
NaCl	$^1/_1$	0,67	$0{,}0_3 58$	$0{,}0_3 56$	
	$^1/_{10}$	0,84	$0{,}0_3 76$	$0{,}0_3 78$	$0{,}0_4 0$
	$^1/_{100}$	0,93	$0{,}0_3 95$	$0{,}0_3 95$	
$ZnCl_2$	$^1/_1$	0,50	$0{,}0_3 60$	$0{,}0_3 63$	
	$^1/_{10}$	0,74	$0{,}0_3 77$	$0{,}0_3 78$	$0{,}0_4 1$
	$^1/_{100}$	0,88	$0{,}0_3 95$	$0{,}0_3 95$	
KCl	$^1/_1$	0,75	$0{,}0_3 57$	$0{,}0_3 61$	
	$^1/_{10}$	0,86	$0{,}0_3 75$	$0{,}0_3 79$	$0{,}0_4 2$
	$^1/_{100}$	0,94	$0{,}0_3 95$	$0{,}0_3 94$	
LiCl	$^1/_1$	0,62	$0{,}0_3 58$	$0{,}0_3 63$	
	$^1/_{10}$	0,81	$0{,}0_3 76$	$0{,}0_3 83$	$0{,}0_4 6$
	$^1/_{100}$	0,92	$0{,}0_3 85$	$0{,}0_2 1$	

Mit Ausnahme von $BaCl_2$ und LiCl ist die Uebereinstimmung gut auch bei Ca, Sr und Mg. Bei ersteren ist wahrscheinlich die Differenz der letzten Glieder obengenannten Differentials nicht mehr zu vernach-

lässigen, d. h. $\frac{dP}{P} \gtrless \frac{dp}{p}$. — Aus der am Schlusse gegebenen Zusammenfassung sei noch betont, dass die „Normalelektrode“ wegen der Mercurichloridbildung nach diesen Versuchen nicht beständig, die „Decinormalelektrode“ die zu Potentialvergleichungen geeignetere ist.

Ueber den Temperaturkoeffizienten des Clarkelementes liegt eine ausführliche Arbeit von Callendar und Barnes[1] vor; sie fanden, um das Resultat vorwegzunehmen, die E. M. K bei der Temperatur t

$$E_t = E_{15} - 0{,}001200\,(t-15) - 0{,}0000062\,(t-15)^2$$

und den Temperaturkoeffizienten zu

$$-0{,}000837 - 0{,}0000087\,(t-15)$$

in dem Temperaturintervall zwischen 0° und 30°. Sie haben zu diesen Messungen besondere Elemente (Crystal Cells) konstruirt, bei denen der Zinkstab von feuchten Zinksulfatkrystallen umgeben ist. Bei Versuchen mit den gewöhnlichen Board of Trade-Zellen haben sie (in Uebereinstimmung mit den Versuchen von Ayrton und Cooper[2]) festgestellt, dass der Temperaturkoeffizient ausserordentlich schwankt, nicht in Folge der Menge der in der Zelle liegenden Krystalle von Zinksulfat, sondern abhängig von ihrer Entfernung von dem Ende des Zinkstabes. Der Grund ist darin zu suchen, dass sich bei Temperaturschwankungen die der Temperaturänderung entsprechende Konzentrationsänderung der Zinkionen wegen der langsamen Diffusion sehr langsam durch die ganze Zelle verbreitet. Ein Beweis dafür ist ferner, dass von zwei Elementen, die von 14° auf 25° erwärmt wurden, das eine ruhig stehende erst in vierzehn Tagen, das andere geschüttelte sofort den 25° entsprechenden Werth der E. M. K. annahm. Die Crystal Cells thaten es schon nach 10 Minuten. Elemente mit ungesättigten Zinksulfatlösungen erwiesen sich als unpraktisch, da sie, wie voraus zu sehen, zu leicht erschöpft werden. Als Genauigkeit ihrer Messungen nehmen Verfasser $^1/_{100}$ Millivolt in Anspruch, doch zeigte es sich im Laufe der Untersuchung, dass sie dieselbe auf 0,03—0,1 Millivolt verringern mussten. Den Uebergang vom Heptahydrat zum Hexahydrat des $ZnSO_4$ finden Verfasser (übereinstimmend mit den Versuchen von Jaeger S. 66) zu 38,8°.

In einer Bemerkung, die durch eine theilweise polemisirende Besprechung seiner Arbeit[3] über denselben Gegenstand durch Callendar

---

1) Proc. Roy. Soc. **62.** 117—152.

2) Electrician **38.** 299 (1897); vergl. dieses Jahrbuch **3.** 49.

3) Wied. Ann. **51.** 147 und 203 (1894).

und Barnes veranlasst ist, konstatirt K. Kahle[1] die erfreuliche Uebereinstimmung der Resultate mit denjenigen, die er bereits früher veröffentlicht hat, sowohl was den Grund der Unzuverlässigkeit der alten Clarkformen als auch die Bestimmung der Fehlergrenze anbetrifft. Besonders bemerkenswerth ist die Uebereinstimmung der von Kahle und Jaeger[2] gefundenen Formel

$$E_t = E_{15} - 0{,}00119\,(t - 15^0) - 0{,}000007\,(t - 15^0)^2$$

für Temperaturintervalle zwischen 0° und 30° mit der von Callendar und Barnes gefundenen. „Die Verwendung des Clarkelements zu genauen Messungen hat durch diese Uebereinstimmung eine grosse Sicherheit gewonnen".

Eine Modifikation des Warren de la Rue'schen Elementes beschreibt H. Jahn.[3] Dasselbe hat die Form Ag, Ag Cl | $Zn\,Cl_2$ aq, Zn. Da $Zn\,Cl_2$ unbeständig ist (Bildung von basischen Salzen) und ein Ansäuern nicht angängig, benutzt Verfasser statt dessen das Doppelsalz $2\,KCl, Zn\,Cl_2$. Von vier dieser in einem Kalorimeter aufgestellten Elemente maass Verfasser durch Stromentnahme durch 100 Ω die Stromwärme und die in der Zelle entwickelte Wärme, deren Summe, die Gesammtwärme, sich bei zwei Versuchen für 0,01 Amp. zu 36,28 ergab. Spannungsmessung ergab 4,0544 Volt, was für 0,01 Amp. eine Stromwärme von 34,48 cal. ergiebt; 1,80 ist also die in der Batterie entwickelte Wärmemenge. Nach diesen Messungen ist die E. M. K. des betreffenden Elementes bei der Temperatur t^0 C.

$$E = 1{,}0136 - 0{,}000194\,t \text{ Volt.}$$

Sämmtliche Messungen wurden im Eiskalorimeter ausgeführt.

Th. Wulf[4] hat einige Beobachtungen an geschlossenen Clark'schen Normalelementen veröffentlicht, die Messungen der Polarisation und des Widerstandes von solchen Elementen in ihrer Abhängigkeit von der Stärke und der Zeitdauer der Stromentnahme enthalten. Ein Versuch, die Resultate theoretisch zu erklären, ist nicht gemacht. Erwähnt sei, dass sich der Widerstand seiner Elemente bei Abkühlung von 30° auf 5° nahezu verdreifachte, aber unabhängig zu sein schien von der Stärke und Dauer des entnommenen Stromes, und dass die Polarisation äusserst stark ist, jedoch nach Stromöffnung sehr bald wieder völlig verschwindet. Ist das Element mehr stark beansprucht, so polarisirt es sich weit schneller als ein

1) Wied. Ann. **64.** 92—94 (1898).
2) Bericht der phys. techn. Reichsanstalt für 1896.
3) Wied. Ann. **63.** 44—45.
4) Bericht der Akad. Wien. Math.-nat. Klasse **106.** II. Juli 1897.

ungebrauchtes. Die vom Verfasser benutzte Methode beruht darauf, dass ein Kondensator an dem Element mit einem Widerstand parallel geschaltet wird, und nachdem er auf das Potential der Klemmenspannung geladen ist, durch ein ballistisches Galvanometer entladen wird. Um das Element nur ganz kurze Zeit kurz zu schliessen, wurden alle Kontakte mit Hülfe eines Hiecke'schen Fallapparats geöffnet und geschlossen.

Diese und noch eine zweite Methode ist von J. Klemenčič in einer Arbeit „Ueber den inneren Widerstand Clark'scher Elemente“[1] beschrieben. Verfasser hat einen Schlüssel konstruirt, mit dem es möglich ist das Element nur ganz kurze Zeit zu schliessen (0,1 — 0,01 Sek.), worauf es durch denselben Druck geöffnet und der Kondensator in das Galvanometer entladen wird. Ist α der Ausschlag, der der elektromotorischen Kraft des offenen Elements entspricht, β derjenige der Klemmenspannung beim Kurzschluss durch den Widerstand w, so ist der innere Widerstand $r = w\frac{\alpha - \beta}{\beta}$. Zwei weitere Methoden bestehen darin, dass die zu untersuchenden Elemente in einen Nebenschluss vor das Galvanometer gebracht werden. Die eine von beiden erlaubt nur die Summe der Widerstände von zwei gleichen Elementen zu bestimmen. Die andere, mit der man jedes Element einzeln messen kann, wird durch nebenstehendes Schema (Fig. 21) klar. Ist die E. M. K. im Galvanometerzweig η, die im Nebenschluss e und im Hauptkreis E, die betreffenden Widerstände aber ϱ, r und R, so ist die Stromstärke im Galvanometerzweig $= \frac{(E+\eta)\,r - (e-\eta)\,R}{R \cdot \varrho}$ (vorausgesetzt, dass r klein ist gegen R und ϱ). Ist $e = \eta$ (man wählt für η einen bekannten Bruchtheil einer grösseren E. M. K.), so ist der Strom $= \frac{(E+\eta)\,r}{R\varrho}$. Um nun den Widerstand von e zu messen, substituirt man für e einen Widerstandskasten (η wird ausgeschaltet) und kann dann r leicht berechnen. R wählt man (3 bis 10).$\times 10^4$ Ω, $E = 1$ bis 2 Volt. Messungen an Clarks ergaben, dass letztere Methode 10 — 15 % grössere Werthe ergab, und daraus wurde abgeleitet, dass die Elemente bei Stromentnahme einen kleineren Widerstand haben als im offenen Zustande, was dann auch dadurch erwiesen wurde, dass bei Anwendung kleinerer Widerstände R in der letzten Methode der Widerstand des Elementes sank.

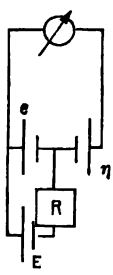


Fig. 21.

5) Bericht des naturwiss. Vereins in Innsbruck **23.** (1896/97).

Zur Messung des inneren Widerstandes galvanischer Zellen, die geringe Polarisationskapazität besitzen, wird von E. Haagn[1] eine Methode beschrieben, die auf der Anwendung der Kondensatormethode (vergl. d. Jahrb. **3.** 54; auch im folgenden S. 197) beruht, und die die Zelle sowohl im offenen wie geschlossenen Zustande zu messen gestattet. Das Prinzip ist dasselbe, wie das von Gordon zur Messung von Polarisationskapazität benutzte (vergl. d. Jahrb. **3.** 55; auch im folgenden S. 76). Statt des Glaskondensators wird in dem einen Brückenstrom ein Aluminiumkondensator ein-

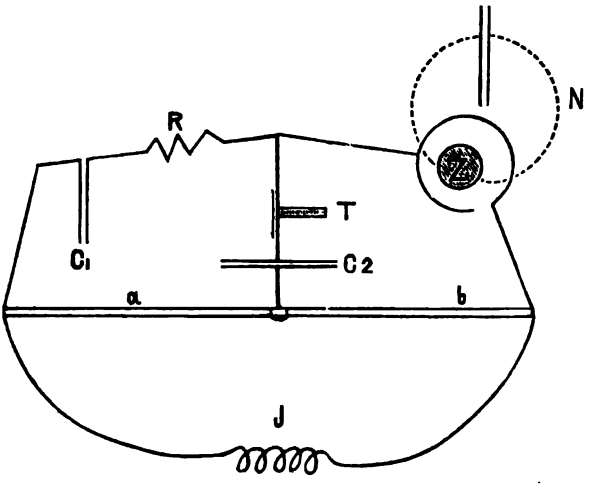


Fig. 22.
R ist der Rheostat, C_1 Aluminiumkapazität, C_2 Kondensator, *T* Telephon, *I* Induktorium, *a*—*b* Messbrücke, *Z* Zelle.

geschaltet, der, wie bekannt, nach kurzem Stromdurchgang dem Gleichstrom der Zelle einen grossen Widerstand darbietet, während er sich dem Wechselstrom gegenüber wie eine gewöhnliche Polarisationskapazität von gleicher Grössenordnung wie die der Zelle verhält. Die Brückenanordnung wird so nicht gestört, wohl aber kann der Strom von *Z* nicht in die Messbrücke kommen. Soll die Zelle bei Stromentnahme gemessen werden, so schliesst man den Nebenschluss *N*. Verfasser bestätigt mit seiner Methode die Versuche von Streintz nicht, nach denen der Widerstand einer Zelle eine Funktion der Stromdichte ist. Im übrigen vergl. S. 197.

B. E. Moore und H. V. Carpenter[2] suchten den Grund des schnellen Spannungsabfalls bei Stromentnahme an einer Karbon-

1) Zeitschr. f. Elektrochem. **8.** 470—471; Zeitschr. phys. Chem. **23.** 97—122.
2) Phys. Review **4.** 329—336.

diamondzelle (Zn | NH_4Cl | C) festzustellen. Sie bestimmten mit Hülfe eines Pendelunterbrechers mit Kondensator und ballistischem Galvanometer die Spannung beider Elektroden gegen eine Hülfselektrode (Kohle). Sie fanden, dass sich vorwiegend die Kohle polarisirte, aber auch das Zink (erhöhte Zinkionenkonzentration in der Nähe der Elektrode), und dass sich die Zinkelektrode am schnellsten wieder erholt.

Zum Schluss sei noch eine Arbeit von W. Tschagowetz,[1] „Anwendung der Dissociationstheorie von Arrhenius auf die elektromotorischen Vorgänge in den lebenden Geweben," erwähnt, welche das Bemühen zeigt die osmotische Theorie der galvanischen Stromerzeugung für das Gebiet der Physiologie in Anwendung zu bringen. Die beobachteten elektromotorischen Kräfte eines gereizten Muskels will der Verfasser als Diffussionsspannungen erklären, welche von den verschiedenen Konzentrationen der Produkte des Stoffwechsels an der gereizten und ruhenden Stelle herrühren; die fraglichen Potentiale berechnet er aus der Formel

$$\pi = \frac{\frac{u}{n} - \frac{v}{n}}{u + v} \frac{RT}{E} \ln \frac{p}{p_1},$$

wo u und v die Ionenbeweglichkeiten des betreffenden Elektrolytes, p und p_1 seine Konzentrationen sind. Da die stickstoffhaltigen Produkte der lebendigen Gewebe Nicht-Elektrolyte sind, die vorwiegendste der stickstofffreien aber Kohlensäure ($u = 290$, $v = 40$), und die positiven Ionen der anderen (Milchsäure, Phosphorsäure u. s. w.) dieselben sind, während die negativen Radikale wenig abweichende Beweglichkeiten besitzen, nimmt der Verfasser die Werthe für Kohlensäure zu seiner Berechnung. Die Konzentration dieser ist $6^1/_2$ mal so gross an einer gereizten als an einer ruhenden Stelle, weshalb ($T = 273 + 17^0$ C.) $\pi = 0{,}047 \log 6{,}5 = 0{,}038$ Volt; dass die durch die schwach dissociirte Kohlensäure hervorgebrachte E. M. K. sofort durch andere im Muskel sich befindende Elektrolyte wie Kochsalz u. s. w. ausgeglichen werden würde, hat Verfasser nicht berücksichtigt. Der Verfasser fand zwischen dem quergeschnittenen Ende eines Muskels gleichmässiger Dicke (gereizte Stelle) und der natürlichen Oberfläche desselben (ruhende Stelle) eine E. M. K. = 0,043 Volt, was jedenfalls ein Zufall sein dürfte. Der Formel gemäss ist die gereizte Stelle stets negativ gegen die ruhende. Bei gleichmässigem Reiz verschwindet auch die elektromotorische Kraft. An verschiedenen spitzen Winkeln

1) Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **28.** 657.

eines schiefabgeschnittenen Muskels, wo die E. M. K. in ihrer Abhängigkeit von dem Winkel berechnet werden kann, gaben Messungen ebenfalls eine glänzende Uebereinstimmung mit der Berechnung (!). — Schliesslich weist der Verfasser darauf hin, man könne den Vorgang in den Nerven beim Stattfinden einer Empfindung gleichfalls auf diffundirende elektrisch geladene Ionen zurückführen, wobei das Weber-Fechner'sche psycho-physische Gesetz: „Die Empfindung ist dem Logarithmus des Reizes proportional", durch die obige Formel seine veranschaulichende Erklärung finden würde.

Versuche von Fuge[1] „Ueber die elektromotorische Kraft der Kohle in Flammen" ergaben, dass es möglich ist ein Element herzustellen, das aus zwei Kohlensorten besteht, und welches mit hoher elektromotorischer Kraft einen konstanten Strom liefert. Die zu untersuchenden Elektrodenpaare wurden in einer Flamme gegenübergestellt und die E. M. K. nach einer Kondensatormethode gemessen.

Beide in der Flamme		Spannung in Volt	
negative Platte	positive Platte	Ladung	Entladung
Eisen	Holzkohle	0,7	0,8
Kupfer	„	1,0	1,2
Zink	„	0,8	0,9
Silber	„	1,5	1,9
Platin	„	1,0	1,2
Gold	„	0,9	1,3
Blei	„	0,7	1,2
Zinn	„	1,2	1,2
Retortenkohle	„	1,0	1,0
Graphit	„	1,2	1,7
Retortenkohle	Steinkohle	0,2[2]	0,2[2]
Graphit	„	0,2[2]	0,33[2]

Merkwürdig ist, dass ein Element Graphit-Holzkohle eine so hohe E. M. K. giebt.

G. Gore will früher gefunden haben, dass zwei gleiche Elektroden an den Enden einer hohen Säule eines Elektrolyten in Folge der Schwerkraft desselben eine geringe Potentialdifferenz aufweisen. Er schliesst, dass dann auch grosse Massen elektromotorisch wirken müssen. In einer Arbeit „Einfluss der Nähe von Substanzen auf den Voltaeffekt"[3] beschreibt er einige Versuche, die diese Voraussage

1) El. Rev. 1897.
2) Variirte mit der Menge der Steinkohle.
3) Phil. Mag. **43.** 440—458 (Beibl. z. Wied. Ann. **21.** 996).

bestätigen sollen. Grosse Bleimassen von 8271 Pfund Gewicht wirken auf die Enden von röhrenförmigen elektrolytischen Trögen mit Zinkdrähten als Elektroden und Kaliumchloridlösung als Elektrolyt, und Verfasser leitet aus seinen Beobachtungen den Schluss ab, dass die Anziehung derselben eine Ionenbewegung hervorzubringen strebt. Im Allgemeinen sind die spezifisch schwereren Körper die wirksamsten; die Reihenfolge ist etwa: Cu, Fe, Pb, Bi, Sb, Glas, Messing, Mg, Zn, Schiefer, Holz, ziemlich dieselbe, wie die der Absorptionsfähigkeit für Röntgen-Strahlen (? ?).

Polarisation. Elektrolyse.

Die dieses Jahrbuch **3.** 55 erwähnte Methode zur Messung von Polarisationskapazitäten hat C. M. Gordon weiter ausgearbeitet und zu Messungen benutzt,[1] aus denen Folgendes hervorgehoben sei: Stromdichte ist von Einfluss auf das Telephonminimum; es giebt ein Maximum der Stromdichte, über das hinaus das Minimum sich verschlechtert und schliesslich im Sinne einer Kapazitätszunahme verschiebt. Die Stromperiode ist von keinem Einfluss, im Gegensatz zu den von Wien angegebenen Messungen. Zusatz von Metallsalz (Metall der Elektrode) erwies sich als sehr einflussreich. Folgende Tabelle (HgCl in HCl [3 norm.], Hg als Elektroden) mag den Einfluss illustriren:

rel. Kapazität Mikrofarad	rel. Konzentration
1,00	1,00
0,86	0,88
0,72	0,67
0,61	0,56
0,55	0,47

Aehnlich verlaufende Zahlenreihen wurden mit HgCl in NaCl und HgCl in H_2SO_4 erhalten. Die Kapazitätswerthe schwanken bei platinirtem Platin sehr nach der vorhergehenden Behandlung der Elektroden. Die darüber angestellten Versuche zeigen, dass die Kapazität durch Sauerstoffpolarisation erheblich, durch Wasserstoffpolarisation ganz ausserordentlich vergrössert wurde (die Polarisation geschah durch

1) Wied. Ann. **61.** 1—29.

eine dritte Elektrode; Konzentrationsänderungen im Elektrolyten konnten hier nicht von Einfluss sein, da Umrühren und dergl. keine Veränderungen hervorbrachten). Von den im Elektrolyten gelösten Gasen (H_2 und O_2) hängt die Kapazität nicht ab. Sie wächst mit zunehmender Konzentration des Elektrolyten. Gleich nach Eintauchen der mit der Luft in Berührung gewesenen Elektroden in den Elektrolyten fiel die Kapazität zuerst stark, dann immer langsamer.

Blankes Platin zeigte im allgemeinen schlechtes Minimum, jedoch ähnliche Schwankungen, wie platinirtes. Zusatz von Platinsulfat zum Elektrolyten hatte keinen Einfluss, es ist also der Grund der Kapazitätsverschiebungen beim Platin nicht in etwaiger Konzentrationsveränderung der Platinsalze zu suchen, sondern in der Okklusionsfähigkeit des Platins für Gase. — Die erhaltenen Resultate werden dahin diskutirt, dass jedenfalls von einer Abhängigkeit der Kapazität lediglich von der Dicke der Doppelschicht nicht die Rede sein kann, denn eine Vergrösserung der Kapazität durch Konzentrationserhöhung an Hg-Ionen kann dann nicht erklärt werden. Wohl aber ist es einleuchtend, dass bei grösseren Hg-Ionen-Konzentrationen eine grössere Strommenge erforderlich ist, um bestimmte Veränderungen der Konzentrationen C_2 und C_1 an den Elektroden, die nach der Formel

$$E = n R T \ln \frac{C_1}{C_2}$$

für die Polarisationsspannung maassgebend sind, herbeizuführen, was gleichbedeutend mit einer Erhöhung der Polarisationskapazität ist. Ferner ist hervorzuheben, dass Verfasser im Gegensatz zu Wien, der eine Abhängigkeit der Kapazität von der Schwingungszahl fand, eine exakte Gültigkeit der Kohlrausch'schen Kondensatorgleichung konstatirte. Widerstandsbestimmungen nach der Kondensatormethode zeigten, dass bei polirten Elektroden der Widerstand mit der Polarisation wächst (auch nach Ausglühen, wenn auch weniger). Dies ist bei platinirten Elektroden nicht der Fall.

Die von Streintz gefundenen Polarisationsunregelmässigkeiten, die diesen Forscher zu der Negirung der Möglichkeit von Polarisationsbestimmungen im ursprünglichen Stromkreis führten, unterwirft A. Oberbeck einer theoretischen Studie (Zur Theorie der galvanischen Polarisation)[1] und kommt zu Gleichungen mit deren Hülfe sich die Streintz'schen Versuche zwanglos erklären lassen, auf Grund folgender vier Sätze: 1. Bei schwachen polarisirenden

1) Wied. Ann. **63.** 29—35.

Kräften verhält sich eine elektrolytische Zelle wie ein Kondensator. 2. Bei stärkeren Kräften ist die Kapazität nicht mehr der polarisirenden Kraft proportional, jedoch eine Funktion derselben; sie wächst mit derselben. 3. Schliesslich erreicht die Polarisation ein Maximum; die Kapazität wird unendlich gross. 4. Es tritt eine freiwillige Depolarisation ein, die der Polarisation proportional ist. Vergl. Haagn dieses Jahrbuch S. 73.

Die Frage über die Polarisation an dünnen Metallmembranen (Polemik zwischen Arons, Luggin u. A., vergl. d. Jahrb. **3.** 33) scheint durch Nernst und Scott[1] eine endgültige Erledigung erfahren zu haben. Die angewandte Methode beruht auf folgenden Erwägungen. Man kann ein mit Poren versehenes Metalldiaphragma schematisch durch

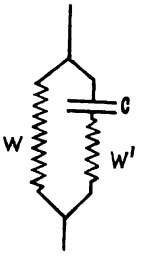


Fig. 23.

Fig. 23 darstellen, wo W gleich Poren- plus Trogwiderstand, C Kapazität des Diaphragmas, W' der davorliegende Widerstand ist. Um völliges Schweigen des Telephons zu erzielen, muss der anliegende Brückenzweig gleiche Anordnung haben, und bei Gleichheit der zwei anderen Brückenzweige ist die Nullpunktsbedingung: $W_1 = W_2$; $C_1 = C_2$; $W_1' = W_2'$. Je nach der Grösse von W_2, C_2 und W_2' kann man schliessen, in wie weit Porenleitung stattfindet oder nicht. Es fand sich, dass bei Anwendung von Blattgold W_2 mässig gross und C_2 klein, W_2' unmessbar war, was auf Porenleitung deutet, während bei Blattplatin W_2 unmessbar gross, C_2 recht gross war, was auf Abwesenheit von Poren schliessen lässt. Es erscheint also Depolarisation durch die Pt-Membran im Sinne der Arons'schen Versuche nicht ausgeschlossen.

Die Depolarisation von Platin- und Quecksilberelektroden untersuchte K. R. Klein[2] im Lichte der Warburg'schen Leitungsstromtheorie. Die Vorgänge wurden an sehr kleinen Elektroden, die grösseren gegenüberstanden, durch die Bewegungen eines Kapillarelektrometers gemessen. Die kleinen Hg-Elektroden bestanden aus Platinamalgam, das durch Eintauchen einer Platinspitze in heisses Natriumamalgam erhalten war. Hg-Menisken in Glasröhrchen erwiesen sich als von inkonstanter Oberfläche. — Die Elektroden wurden mit einer E. M. K. von etwas über 0,2 Volt eine bestimmte Zeit lang polarisirt, und dann die Zeit der Depolarisation von 0,2—0,1 Volt beobachtet. Eine grosse Reihe Tabellen giebt die Resultate, die an der Hand der Warburg'schen Leitungsstromtheorie besprochen werden

1) Wied. Ann. **63.** 386—389.
2) Dissert. Freiburg 1897; Wied. Ann. **62.** 259—279.

und „mit ihr in guter Uebereinstimmung sich befinden". Diese sind: Die Grösse der polarisirten Elektrode, solange sie klein ist gegen die andere, hat keinen Einfluss auf die Depolarisation. — Die Geschwindigkeit der Depolarisation nimmt ab mit zunehmender Dauer der vorhergegangenen Polarisation, zu bei wachsender Temperatur bei gleicher Dauer. — Zusatz eines Salzes mit gleichem Anion wie der Elektrolyt, dem Kation der Elektrode, erhöht die kathodische Depolarisations-Geschwindigkeit. — Pt-Elektroden depolarisiren sich langsamer als Hg-Elektroden; ausgenommen Hg-Kathoden in NaOH, Na_2CO_3, NaBr und NaCl und Pt-Kathoden in NaOH und Na_2CO_3, die gleiche Depolarisations-Geschwindigkeit haben. — Die anodische Polarisation verschwindet langsamer als die kathodische. — In Elektrolyten, in denen sich ein Salz des Elektrodenmaterials mit der Säure des Elektrolyten bildet, ist während der Depolarisation die vorhandene Polarisation x durch die Formel $x = V \frac{\log(1 - be^{-at})}{\log(1-b)}$, ($V$ die polarisirende Kraft, a und b empirische Konstanten) gegeben, deren Werthe mit den Versuchen des Verfassers ausgezeichnet übereinstimmen. — Fasst man die Polarisationsspannung als die Spannung des spurenweise an der Oberfläche der Elektrode gebildeten Amalgams (beim Platin der Lösung des betreffenden Erzeugnisses der Elektrolyse in Platin) gegen die unveränderte grosse Elektrode auf und zieht in Erwägung, dass einerseits die Spannung von der Konzentration des Amalgams abhängt, zweitens die abgeschiedenen Gase oder Metalle in den Elektroden diffundiren, wodurch die Polarisationskapacität der Elektroden erhöht, und demgemäss die Depolarisationsgeschwindigkeit erniedrigt wird, so lassen sich sämmtliche Beobachtungen des Verfassers leicht erklären. Die geringe Polarisation, die durch Verschiebungen der Ionenkonzentration in Folge der Elektrolyse, d. h. durch Veränderung des osmotischen Druckes der Ionen hervorgerufen wird, kommt bei diesen geringen Elektricitätsmengen sicherlich ausser Betracht.

Die Beobachtung in obiger Arbeit, dass die Temperatur die Depolarisationsgeschwindigkeit erhöht, erhält eine bestätigende Ergänzung durch R. Abegg[1] in einer Notiz über Depolarisationsgeschwindigkeit bei tiefen Temperaturen, in welcher mitgetheilt wird, dass bei ganz tiefen Temperaturen (— 80°) die Depolarisation sehr langsam vor sich geht, weil sie von den bei tieferen Temperaturen sich verlangsamenden Diffusionserscheinungen abhängt, wie

1) Wied. Ann., **62**, 249—258.

an Platinelektroden, die mit 1,45 Volt geladen waren, experimentell bestätigt wurde. Ebenso muss die Polarisationskapacität bei tiefen Temperaturen abnehmen, weil die der Polarisation entgegenwirkenden Diffusionserscheinungen geschwächt werden.

Die Depolarisationsbeschleunigung von mit 1,2 Volt geladenen Platinelektroden in Schwefelsäure bei Temperaturerhöhung wurde von H. Danneel[1] dadurch nachgewiesen, dass er mit der Temperatur einer mit einer Spannung von 1,2 Volt elektrolysirten Zelle allmählich heraufging, und den Reststrom maass. Die so erhaltene Kurve steigt zuerst langsam, dann schneller, bis sie beim Siedepunkt einer ebenfalls von ihm (ibid.) nachgewiesenen lebhaften Wasserzersetzung entsprechend steil in die Höhe geht.

Ebendasselbe bemerkt Hascheck bei der galvanischen Polarisation in Alkohol[2]; auch in alkoholischen Lösungen steigt die Depolarisation mit der Temperatur, und zwar ganz besonders rasch bei Salzlösungen in der Nähe des Siedepunktes. Im Allgemeinen steigt die Polarisation in Alkohol langsamer als in Wasser, und liegt das Polarisationsmaximum höher als in Wasser.

Der Versuch von E. Salomon, den Reststrom, den man bei polarisirten Elektroden beobachtet,[3] rechnerisch auf Grund der Diffusionsgleichung von Fick und der Nernst'schen Formel zu verfolgen (vergl. dieses Jahrb. **3**, 24) ist insofern erfolglos geblieben, als die Absolutwerthe des beobachteten Reststroms mit den von der Theorie geforderten nicht übereinstimmen, jedoch ist der Verlauf des Quotienten $\frac{dE}{di}$ der Theorie entsprechend, indem bei bestimmten, vorherzusagenden Werthen von E der Quotient gleich Null wird.

Dasselbe fand H. Danneel[4] für den Reststrom in Schwefelsäure, in welcher Gase (O_2 oder H_2) gelöst waren. Auch hier war der Verlauf der Funktion der aufgestellten Theorie entsprechend, nicht aber die Absolutwerthe. In letzterer Arbeit findet sich ein experimenteller Nachweis, dass man durch starke Konzentration an depolarisirenden Substanzen die Polarisation auf Null herabdrücken kann. In einer mit Jod gesättigten Jodkaliumlösung war $\frac{di}{dE}$ konstant, das heisst, die Stromleitung folgt dem Ohm'schen Gesetz, ohne dass in der Flüssigkeit Veränderungen vor sich gehen, analog der metallischen Leitung.

---

1) Dissert. Göttingen 1897.
2) Ber. d. k. Wiss. Akad. Wien, **106**, 580—589.
3) Dissert. Göttingen 1897; Ztschr. phys. Chem., **24**. 55—80 u. ib. **25**. 365—371
4) Ztschr. f. Elektrochem. **4**. 211—213, 227—232.

Ueber die elektromotorische Gegenkraft des Aluminiumlichtbogens berichtet N. v. Lang[1]: Die Polarisation eines zwischen Aluminiumspitzen eingeleiteten Lichtbogens beträgt 18,8 Volt, ein Werth, der dem von Grätz gefundenen Polarisationswerth Aluminium — Kohle (22 Volt; siehe S. 211) sehr nahe kommt. Werden Kohle und Aluminium als Polspitzen verwandt, so ist die Potentialdifferenz der Gegenkraft bei der Stromrichtung Kohle — Aluminium eben so gross wie bei zwei Kohlenspitzen, bei umgekehrter Stromrichtung jedoch ungleich niedriger. Also könnte man auch diese Anordnung zur Umwandlung des Wechselstroms in Gleichstrom anwenden. Zu bemerken ist, dass die Stromrichtungen mit der grösseren Gegenkraft bei Grätz und hier gerade entgegengesetzt sind.

Ueber Zersetzungsspannungen liegt zunächst ein Referat von W. Nernst,[2] „Elektrolytische Zersetzung wässeriger Lösungen", vor, das die Elektrolyse vom Standpunkt der Dissociationstheorie und der osmotischen Theorie der Stromerzeugung behandelt (S. 5). Hervorzuheben und neu sind in dem Referate eine Erklärung des von Le Blanc auf Uebersättigung der abgeschiedenen Gase an den Elektroden zurückgeführten Unterschiedes zwischen der Zersetzungsspannung des Wassers, 1,68 Volt, und der elektromotorischen Kraft der Wasserstoff-Sauerstoffkette 1,08 Volt, sowie die Beobachtungen, die zu dieser Erklärung geführt haben. Da letztere in einer Dissertation von Herrn Glaser ausführlicher erscheinen sollen, sei hier nur kurz darauf eingegangen. Durch Gegenüberstellung einer leicht und einer schwer polarisirbaren Elektrode (Platinspitze und Platinblech) in der Le Blanc'schen Versuchsanordnung (Ermittlung der Kurve Spannung-Strom), lässt sich eine gesonderte Beobachtung der an der Anode und Kathode sich abspielenden Prozesse ermöglichen. Wird z. B. die Spitze zur Kathode gemacht, so zeigt sich in der Kurve, Strom-Ordinate, Spannung-Abscisse, bei der Elektrolyse durch verdünnte Schwefelsäure bei 1,08 ein Knick. Da in dieser Lösung nur H-Ionen in Betracht kommen, muss dieser Knick die Entladung der H-Ionen anzeigen. Bei der Elektrolyse von Kalilauge zeigt sich ein schwacher Knick bei 1,08 Volt, entsprechend dem Vorhandensein von H-Ionen aus dem dissociirten Wasser und ein zweiter starker Knick bei 1,4 Volt, wo die K-Ionen entladen zu werden scheinen. Ist die Spitze Anode, so zeigt die Kurve für KOH bei 1,08 und 1,68 Volt einen Knick, $\overline{\overline{O}}$ und $\overline{OH}$-Ionen, diejenige für H_2SO_4 dagegen Knicke

1) Wied. Ann. **63.** 191—194.

2) Berl. Ber. **30.** 1547—1563.

bei 1,08 (für $\overline{\overline{O}}$), 1,68 (für $\overline{OH}$), 1,95 (für $\overline{\overline{SO_4}}$) 2,6 für ($\overline{HSO_4}$). Der Knick bei 1,08 für das $\overline{\overline{O}}$-Ion zwingt zur Annahme, dass das Wasser als zweibasische Säure aufzufassen, und demgemäss nicht nur nach der Formel $H_2O = \overset{+}{H} + \overline{OH}$, sondern auch nach der Formel $H_2O = 2\overset{+}{H} + \overline{\overline{O}}$ dissociirt ist, wenn auch in sehr geringem Grade.

Zersetzungsspannungen für Normalkonzentration der Ionen.

Kationen	Anionen
$\overset{+}{Ag} = -0{,}78$	$\overline{J} = 0{,}52$
$\overset{++}{Cu} = -0{,}34$	$\overline{Br} = 0{,}94$
$\overset{+}{H} = 0{,}0$	$\overline{\overline{O}} = 1{,}08$
$\overset{++}{Pb} = +0{,}17$	$\overline{Cl} = 1{,}31$
$\overset{++}{Cd} = +0{,}38$	$\overline{OH} = 1{,}68$
$\overset{++}{Zn} = +0{,}74$	$\overline{\overline{SO_4}} = 1{,}9$
	$\overline{HSO_4} = 2{,}6$

Die Werthe von $\overline{\overline{O}}$ und $\overline{OH}$ beziehen sich auf normale Konzentration der Wasserstoffionen. — Aus dieser Tabelle können wir eine Reihe von Zersetzungsspannungen sofort angeben, z. B.

$$ZnBr_2 = 0{,}94 + 0{,}74 = 1{,}68 \text{ etc.}$$

Ein wichtiger Schluss ist ferner, dass bei 1,08 Volt eine Wasserzersetzung stattfindet, die aber wegen der sehr geringen Konzentration der $\overline{\overline{O}}$-Ionen sehr gering ist, und sofort durch Diffusion etc. unter gewöhnlichen Verhältnissen wieder rückgängig gemacht wird. Erst wenn in sehr viel grösserer Anzahl vorhandene Ionen in den Stand gesetzt werden ihre Ladung abzugeben, beobachtet man eine starke Zersetzung (z. B. bei 1,95 in Schwefelsäure, bei welcher Spannung sich die $\overline{\overline{SO_4}}$-Ionen abscheiden). — Eine Verminderung der Konzentration um eine Zehnerpotenz erhöht den Werth der Zersetzungsspannungen um $\frac{0{,}058}{n}$ Volt (n Zahl der Ladungen des Ions).

D. Tommasi[1] erklärt die Zersetzung des Wassers durch Ströme von 1 Volt und weniger, die doch nach der Bildungswärme des Wassers, ca. 69000 cal., erst bei 1,47 Volt stattfinden sollte, „durch eine Trennung der Elemente der dissociirten Wasser-Moleküle", und schlägt vor, dieselbe Pseudoelektrolyse zu benennen, im Gegensatz

1) Mon. scient. (4) **11.** 344 u. 345.

zu der wirklichen Elektrolyse. Darauf einzugehen erscheint nach der obigen Arbeit von Nernst nicht mehr nöthig.

Die Priorität für die Auffassung der Bildung von Ueberschwefelsäure, die Nernst in oben genanntem Referat durch den Zusammentritt zweier SO_4-Ionen erklärt, fordert F. Richarz in einem Aufsatz: „Unsere Kenntnisse und Anschauungen über die elektrolytische Bildung der Ueberschwefelsäure.“[1] Ferner hebt Verfasser hervor, dass das plötzliche Ansteigen des Stroms mit dem Ueberschreiten der Spannung 1,08 bei der Schwefelsäureelektrolyse bereits von Helmholtz und sodann von ihm selber beobachtet sei (Bildung von H_2O_2, siehe dieses Jahrbuch **3.** 39). Das Wesentliche und Neue in dem Vortrag von Nernst hat Verfasser nicht erkannt, nämlich die getrennte Beobachtung der Vorgänge an Kathode und Anode, und die daraus gefundene Erklärung der Diskrepanz zwischen der sichtbaren Zersetzung des Wassers (1,68) und der Spannung der Wasserstoff-Sauerstoffkette (1,08); dass oberhalb 1,08 Volt eine geringe Zersetzung stattfindet, ist schon wiederholt gefunden und beschrieben worden, aber die Auffassung von Nernst ist von der des Verfassers gänzlich verschieden.

Um in Bezug auf die von Arrhenius beobachtete Verzögerung der Wasserstoffentwicklung an Quecksilberkathoden bei der Elektrolyse von Alkalisalzen eine einwandsfreie experimentelle Entscheidung zu treffen, ob die Verzögerung durch eine Aufnahme von Wasserstoff durch das Quecksilber, oder durch Bildung von Alkaliamalgam hervorgerufen werde, unternahm H. Jahn[2] Messungen der bei der Elektrolyse verschwindenden Wärmemenge. Die überhaupt entwickelte Wärme ist

$$W = \alpha JEt - q.$$

(α das Wärmeäquivalent der Energieeinheit = 0,2362 für 1 Watt, q die zur Elektrolytenzersetzung gebrauchte Wärmemenge, J Strom, E Spannung, t Zeit). Für q gilt ausserdem die Beziehung q : 68,40 cal. $= J : J_1$, wo J_1 die Stromstärke bedeutet, die in der Zeiteinheit (hier 1 Stunde gewählt) ein in Milligramm ausgedrücktes Molekulargewicht Wasser zu zersetzen vermag (0,05349 Ampère); 68,40 ($= q_1$) ist die Zersetzungswärme des Mol Wasser. Bildet sich nun nicht primär Wasserstoff, sondern werden Natriumionen entladen, die sich in dem Hg lösen, so muss q_1 sehr viel grösser ausfallen. — Zunächst wurde Schwefelsäure zwischen Pt (+) und Hg (—) elektrolysirt, um zu untersuchen, ob andere sekundäre Störungen eine Veränderung von

1) Berl. Ber. **30.** 1826—27.

2) Wied. Ann. **63.** 44—45.

q_1 hervorriefen. Verfasser fand mit verschiedenen Stromstärken $q_1 = 68{,}5$ im Mittel, d. h. die Zersetzungswärme des Wassers. Derselbe Werth wurde bei der Elektrolyse von NaOH zwischen Platinelektroden gefunden, während Messungen zwischen Pt (+) und Hg (—) $q_1 = 102{,}76$ und 105,81 cal. ergaben. Wäre die Lösungswärme Na in Hg gleich Null, was jedoch sicher nicht der Fall ist, so berechnet sich nach Thomsen der Wärmeverlust zu 111,85 cal. Es scheint also, als ob äquivalente Bildung von Natriumamalgam bei diesen Versuchen stattgefunden habe.

Es liegt nun aber kein Grund vor zur Annahme, dass der Verlauf der Reaktion bei Platin anders sei als bei Quecksilber, es findet also wohl auch bei Pt-Elektroden eine primäre Neutralisirung von Natriumionen statt; vom Quecksilber werden sie begierig aufgenommen werden, am Platin dagegen, da sie hier nicht aufgenommen und der Einwirkung der Lösung entzogen werden können, sofort mit dem Wasser reagiren. Dem Bedenken, dass eine so schnelle und stürmische Reaktion ohne Mitwirkung von Ionen unwahrscheinlich wäre, hält Verfasser in Uebereinstimmung mit Arrhenius' Ansicht entgegen, dass dergleichen Einwirkungen von Nichtelektrolyten (z. B. Schwefelkohlenstoff auf wasserfreie Amine der Fettreihe) besonders in der organischen Chemie sehr häufig sind.

Die von Pictet gemachte Beobachtung, dass metallisches Natrium bei tiefen Temperaturen sowohl in Wasser, wie sogar in Salzsäure unbeweglich liegen bleibt, ist Gegenstand einer eingehenden Untersuchung von E. Dorn und B. Völlmer,[1] „Ueber die Einwirkung der Salzsäure auf metallisches Natrium bei tiefen Temperaturen"; sie fanden, dass die chemische Wirkung der Salzsäure auf Natrium nicht aufgehoben, sondern nur stark verlangsamt wird; sie untersuchten Salzsäure, die längere Zeit bei — 80 ° mit Na in Berührung gewesen war, und fanden merkbare Mengen von NaCl. — Die Vermuthung liegt nahe, dass die Neutralität der Salzsäure gegen Natrium durch eine starke Verringerung ihrer Leitfähigkeit erklärt werden muss. Deshalb untersuchten Verfasser die Leitfähigkeit 24,3prozentiger Salzsäure und zum Vergleich 1,56prozentiger Chlorlithiumlösung in reinem Methylalkohol bei niederen Temperaturen mit Wechselstrom und Telephon in einem U-Rohr, dessen Widerstandskapacität für zwei Elektrodenentfernungen mit konzentrirter Kochsalzlösung und verdünnter Schwefelsäure ermittelt war. Die tiefen Temperaturen wurden mit Eis und Kochsalz (— 15 bis — 20 °), Eis und Salzsäure (— 28 °), Aether mit fester Kohlensäure

1) Wied. Ann. **60.** 468—477.

(— 47 bis — 58°) oder breiartiger Mischung von Kohlensäure und Aether (— 79 bis — 82°) hergestellt. Die Temperatur schwankte sehr wenig, höchstens 0,05° in 4 Minuten. In nachstehender Tabelle enthält die letzte Kolonne die nach der Formel

$$\lambda = 10^{-8}(5065{,}0 + 95{,}753\,t + 0{,}2706\,t^2 - 0{,}002084\,t^3)$$

berechneten Werthe der Leitfähigkeit der Salzsäure.

Temperatur	Leitfähigkeit $\lambda = 10^{-8} \cdot x$	
	x beobachtet	x berechnet
+ 18,09	6875	6877,4
+ 14,51	6503	6536,3
— 15,2	3680	3679,4
— 20,4	3228	3241,9
— 28,0	2600	2641,7
— 47,7	1340	1339,5
— 58,8	791	794,0
— 79,1	215	215,5
— 80,9	193	192,9
— 82,2	181	189,0

Der relative Temperaturkoëffizient wächst von + 18° bis — 80° von 0,0151 auf 0,0611. — Die 1,56prozentige Lösung von LiCl ergab:

Temperatur	Leitfähigkeit
+ 14,12°	$82{,}5 \times 10^{-8}$
— 78,4°	$10{,}12 \times 10^{-8}$.

Das Leitvermögen der Salzsäure sinkt auf $\frac{1}{35}$ gegen $\frac{1}{8{,}2}$ der LiCl-Lösung. — Es fragt sich nun, ob Abnahme der Dissociation oder Vergrösserung der Bewegungshindernisse für die Ionen bei tiefen Temperaturen den grossen Abfall der Leitfähigkeit verursachen. Verfasser bestimmten deshalb den Reibungskoëffizienten für Salzsäure und Chlorlithiumlösung mit dem von Ostwald beschriebenen Apparat. Die Zuverlässigkeit des Apparats wurde mit destillirtem Wasser erprobt (es wurde $\eta = 0{,}01124$ cm$^{-1} \cdot$ g $\cdot$ sec^{-1} gefunden, während die von O. E. Meyer aus Poiseuille's Beobachtungen abgeleitete Formel auf 0,01126 führt). Auf die Einzelheiten der Versuche kann hier nicht eingegangen werden. Sie ergaben, gemessen unter verschiedenen Drucken:

	Temperatur	Reibungskoëffizient
HCl 24,3 %	+ 15,64°	0,01635
	— 79,3°	0,9007
	— 79,3°	0,8994
	— 79,1°	0 8941

	Temperatur	Reibungskoëffizient
LiCl 1,56 % in CH_3OH	+ 15,56 °	0,00797
	— 79,3 °	0,0708
	— 79,3 °	0,0706

d. h., bei der Chlorlithiumlösung ist der Reibungskoëffizient auf das 8,9fache gestiegen (Widerstandsvermehrung 8,2fach), bei der Salzsäure auf den 55fachen Betrag, während der Widerstand nur auf das 35fache stieg. Es ist dadurch wahrscheinlich gemacht, dass die Widerstandszunahme der Bewegungserschwerung, nicht etwaiger Dissociationsabnahme zuzuschreiben ist. — Dilatometrische Versuche zeigten, dass die Dichtigkeit der Salzsäure nur um ca. 5 % zwischen Zimmertemperatur und — 80° stieg, der Chlorlithiumlösung um etwa 8 %.

Elektromotorische Kraft der Kombination Na | HCl | Pt. Natrium wurde auf dem Boden eines Reagenzglases im Wasserstoffstrom geschmolzen, Salzsäure von — 80° nach dem Erkalten daraufgeschichtet und Platindrähte als Zuleitung resp. Elektrode benutzt. Die E. M. K. wurde mit dem Mascart'schen Elektrometer durch Vergleich mit einem Clark-Element bei — 80° gemessen. Zum Vergleich wurde ein Element Zn | HCl | Pt beobachtet, in dem beide Elektroden getrennt gekühlt werden konnten. Das Zn war amalgamirt.

Element	Temperatur	Volt
Na | HCl | Pt	— 80 °	3,018
Zn | HCl | Pt	+ 13 °	1,450
Zn | HCl | Pt	nur Zn — 80 °	1,172
Zn | HCl | Pt	beide Metalle — 80 °	1,187
Zn | HCl | Pt	nur Pt — 80 °	1,479

Bei dem Element Zn | HCl | Pt wird also durch Abkühlung des Zn die E. M. K. erheblich herabgesetzt, durch Kühlung des Pt etwas erhöht. Die E. M. K. des Na | HCl | Pt-Elementes ist trotz der tiefen Temperatur sehr hoch, also auch die Lösungstension des Na; ein Nachlassen derselben kann also nicht der Grund für das Ausbleiben der Reaktion sein. — Was die Beziehung von E. M. K. und Wärmetönungen anlangt, so ist die Bildungswärme von NaCl 97600 g-cal., die Lösungswärme des NaCl unbedeutend, die Entbindungswärme von H und Cl nach Berthelot 37450 g-cal. Wärmeverbrauch. Es bleiben 60150 g-cal. = 2,611 Volt. Für das Zn | HCl | Pt-Element ist die Bildungswärme von $^1/_2$ $ZnCl_2$ = 56400 g-cal., es bleiben also nach Abzug von 37450 g-cal. 18950 g-cal = 0,822 Volt. Die beobachteten Werthe sind be-

deutend höher. Setzt man die Lösungswärme von HCl in H_2O nicht in Rechnung, so erhält man 3,28 bez. 1,49 Volt, also zu hohe Werthe. — Aus der Differenz der beiden beobachteten Elemente ergibt sich für — 80° die E. M. K. des umkehrbaren Elementes Na | HCl | Zn zu 1,831. Den Wärmetönungen entspricht 1,789, also ein gut übereinstimmender Werth.

Die Frage, ob es möglich ist, den Kohlenstoff in den Bereich des Faraday'schen Gesetzes zu ziehen, ist von A. Coehn in einer Notiz: „Das elektrochemische Aequivalent des Kohlenstoffs“[1] in Angriff genommen, und bejahend beantwortet worden (vergl. dieses Jahrbuch **3**, 92). Bei 200° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Kohle wurde in Schwefelsäure von verschiedener Konzentration als Anode dem Angriff des Stromes ausgesetzt, wobei sie sich zu einer braunen Flüssigkeit löste. Da Kohlentheilchen mechanisch abfielen, wurden dieselben ebenfalls gewogen und vom Gewichtsverlust der Anode abgezogen. Folgende Tabelle giebt die Resultate:

Konzentration 1 H_2SO_4 auf	Dauer in Stunden	Amp.	Angaben des Kupfervoltameters	C ber. (Aeq.=3)	C gef.	Aequivalent nach C gef.
10 H_2O . .	120	0,03	3,9287	0,3671	0,3458	2,8
10 „ . .	36	0,12	4,1121	0,3891	0,3836	3,0
20 „ . .	36	0,12	4,1121	0,3891	0,3478	2,7
50 „ . .	36	0,12	4,1121	0,3891	0,3815	2,9
500 „ . .	40	0,10	2,9117	0,2770	0,2797	3,0

Es ergiebt sich hieraus das elektrochemische Aequivalent des Kohlenstoffs, wie zu erwarten war, C = 3 für H = 1. Stromdichte innerhalb der angegebenen Grenzen, Temperatur und Konzentration an H_2SO_4 sind ohne merklichen Einfluss; letzteres ist insofern besonders bemerkenswerth, als in den konzentrirteren, nach Beendigung der Elektrolyse kaum gefärbten Elektrolyten dieselbe Menge in Lösung gegangen ist, wie in den tiefbraun gefärbten verdünntesten Lösungen. Ausführliche Angaben sollen folgen.

Eine Aequivalentbestimmung des Kadmiums und des Zinks liegt von H. Danneel[2] vor. Er fand, dass in 10prozentiger neutraler Zinksulfatlösung mit löslichen Anoden bei Stromdichten zwischen $D_k = 1$ bis $D_k = 2{,}2 \frac{\text{Amp.}}{\text{qdm}}$ das Zink so genau nach dem Faraday-schen Gesetz ausfällt, dass sich ein Zinkvoltameter sehr gut für

1) Zeitschr. f. Elektrochem. **3**. 424, 25.
2) Zeitschr. f. Elektrochem. **4**. 157, 58.

Messungen von Elektricitätsmengen eignen würde. Folgende Tabelle a) enthält die für Kupfer gleich 63,44 nach den Versuchen berechneten Atomgewichte des Zn.

a)	D_k	Atomgewicht des Zn
1,0	A/qdm	65,527
1,5	„	65,555
1,8	„	65,542
1,95	„	65,537
(2,2	„	65,415)

b)	D_k	Atomgewicht des Cd	
0,1	A/qdm	107,0	in saurer Lösung
0,5	„	107,1	
0,4	„	110,43	
0,1	„	111,5	in neutraler Lösung.
0,1	„	111,83	
0,15	„	111,73	
0,05	„	112,03	

Bei Elektrolyse mit unlöslichen Elektroden zeigte sich zu geringe Abscheidung. — Nicht so gut waren die Ergebnisse mit Kadmium, wie die Tabelle b zeigt. Die Angaben über das Atomgewicht des Kadmiums schwanken zwischen 111,8 und 112,24 · (0 = 16).

Eine Anzahl Atomgewichtsbestimmungen von Silber, Quecksilber und Kadmium, jedoch bei Silber und Kadmium nicht unter Benutzung des Faraday'schen Gesetzes, hat Willet L. Hardin[1] auf elektrischem Wege gemacht. Er wählte sich eine Anzahl möglichst rein darstellbarer Salze und bestimmte elektrolytisch das Gewicht des darin befindlichen Metalles. Dadurch dass er zunächst je 10 Bestimmungen mit jedem Salz machte, dann das Atomgewicht nochmals aus der Gesammtmenge des angewandten Präparates und des daraus gewonnenen Silbers berechnete, erreichte er eine erhebliche Genauigkeit.

Als Mittel aus je 10 Beobachtungen berechnet sich das Atomgewicht aus Versuchen mit:

$AgNO_3$	107,924
$AgCH_3COO$	107,922
AgC_6H_5COO	107,938
Mittel	107,928

Die aus den Gesammtmengen der drei Versuchsreihen berechneten Werthe betragen für Reihe mit

$AgNO_3$	107,926
$AgCH_3COO$	107,918
AgC_6H_5COO	107,936
Mittel	107,927

Die analogen Tabellen für Quecksilber sind

	Einzelversuche	Gesammtmengen
$HgCl_2$	200,006	199,996
$HgBr_2$	199,883	199,885
$HgCN_2$	200,071	200,070
Vergleich mit Silbervoltameter	199,996	199,971
	199,989	199,981

und für Kadmium

$CdCl_2$	112,038	112,040
$CdBr_2$	112,053	112,053
	112,0455	112,0465

1) Chem. News. **75.** 28—29, 40—41, 54—55, 61—63, 77—79.

Die aus dem Vergleich mit dem Silbervoltameter gefundenen Werthe für Hg sind absolut werthlos, denn Verfasser sagt selber wörtlich: „Von einer grossen Anzahl von Experimenten wurden nur sieben mit einem Schein von Werth für die Bestimmung des Atomgewichtes von Quecksilber erhalten. Und es muss hinzugefügt werden, dass manche andere verworfen wurden, nicht weil sie als irgendwie fehlerhaft erkannt waren, sondern weil die für das Atomgewicht des Quecksilbers erhaltenen Resultate verschieden waren von den nach anderer Methode gefundenen" (sic!!). Verfasser meint, dass Mitabscheidung des Wasserstoffs, Okklusion desselben und wechselndes Aequivalent die Gründe der Fehler sind; der Hauptgrund ist wohl letzterer, da das Quecksilber je nach den äusseren Bedingungen bald ein-, bald zweiwerthig in den Lösungen seiner Salze auftritt.

Ueber die Erscheinungen bei der Elektrolyse des Platinchlorids berichtet F. Kohlrausch[1]. Es wurde die Niederschlagsmenge des Platins aus einer Lösung von H_2PtCl_6 und $PtCl_4\,5H_2O$ vom Gesichtspunkt des Faraday'schen Gesetzes untersucht. Die Strommenge wurde gemessen und das niedergeschlagene Platin gewogen, dann geglüht und wieder gewogen. Es zeigte sich ein verhältnissmässig starker Glühverlust, den Verfasser als mitausgefallenen Wasserstoff anspricht. Platinausbeute und Stromdichte bei gegebener Kathodengrösse wachsen nicht proportional, sondern erstere wächst bedeutend schneller. Der Glühverlust steigt mit der Platinausbeute, nimmt aber relativ zu dieser mit wachsender Stromdichte ab. Verfasser berechnet unter Berücksichtigung des mitgefällten Wasserstoffs eine Werthigkeit des Platins von 2—3. Dieses Resultat ist vor der Hand den heutigen Anschauungen der Werthigkeitsverhältnisse sehr schwer einzuordnen. — Bei Versuchen mit der Lummer-Kurlbaum'schen Lösung (vergl. S. 27) zeigte sich ein grösserer Glühverlust, als das Gewicht des Wasserstoffs beträgt, der nach dem Faraday'schen Gesetz überhaupt ausgeschieden werden konnte. Verfasser meint, dass etwas Blei mit ausgefallen sei. Bei der Elektrolyse des $PtCl_4$ schied sich an der Anode nur Sauerstoff aus, was den Schluss nahe legt, dass an der Kathode das Platin sekundär gefällt wird und sich an der Stromleitung nicht betheiligt. Das würde die Unangreifbarkeit des Platins als Anode erklären. Auch ist bei kleinen Stromdichten ($^1/_{300}$ bis $^1/_{50}$ Amp./qcm) überhaupt keine Platinausscheidung zu beobachten. Nach einiger Zeit verändert sich jedoch die Lösung (Farbe) und es tritt an einem markirten Punkte Chlor

1) Wied. Ann. **63.** 423—430.

auf, was auf eine Umsetzung der Platinchloridlösung in Wasserstoffplatinchlorid schliessen lässt. Auch hat eine gebrauchte Lösung eine weitaus grössere Leitfähigkeit als die ungebrauchte. — An der Anode zeigten sich Interferenzfarben, die beim Erhitzen verschwanden, vielleicht Superoxyd. — Eine weitere Beobachtung soll noch erwähnt werden, das Krümmen der Kathode dem Strom entgegen, wenn Platin niedergeschlagen wird. Verfasser meint, dass durch Okklusion des Wasserstoffs im Platin eine Volumverminderung eintrete, zumal diese Krümmung auch nach Unterbrechen des Stromes noch zunimmt. Die Biegung findet auch bei Nickel statt; Nickel löst sich von unnachgiebiger Kathode in kleinen aufgerollten Blättchen los; ist die Kathode nachgiebig, so krümmt sie sich konkav gegen die Anode, wie Referent zu beobachten Gelegenheit hatte. Palladium, dessen Volumzunahme bei seiner Legirung mit Wasserstoff bekannt ist, rollt sich zwar zuerst konvex, im weiteren Verlaut der Elektrolyse jedoch ebenfalls konkav. Vergl. hierzu den interessanten Aufsatz von Winteler[1]: „Ueber Metallniederschläge", der das Werfen von Metallelektroden und überhaupt den Einfluss des mitausgeschiedenen Wasserstoffs behandelt. Dass der Wasserstoff die Ursache des Werfens ist, geht daraus hervor, dass beim Erwärmen der Lösung dasselbe verhindert wird und auch keine Gasabsorption beobachtet werden kann.

Ueber die je nach der Natur der Elektroden eintretende Oxydation oder Reduktion des $KClO_3$ durch Elektrolyse berichtet D. Tommasi[2], dass man in schwefelsaurer $KClO_3$-Lösung mit Pt-Elektroden nur Perchlorat an der Anode, ohne eine Spur Chlorid an der Kathode erhält, bei Platinkathode und Zinkanode bildet sich KCl nur an der Anode. Die Reduktion des $KClO_3$ muss in diesem Falle daher nur dem Zn nach der Gleichung $ClO_3K + 3\,Zn = KCl + 3\,ZnO$ zugeschrieben werden.

F. Vogel[3] kommt nach kurzer Durchsprache der bisher gemachten Versuche, die Reaktionsprodukte der Kohle als Anode bei der Elektrolyse von Basen und Säuren zu gewinnen und zu bestimmen (Bildung von Millithsäure, Hydro-, Pyro- und Hydropyromellithsäure, Mellogen) zu dem Resultat, dass es mit der vollständigen Verbrennung der Kohle im hydroelektrischen Elemente nichts ist. Er meint, dass vielleicht feuerflüssige Elektrolyse bessere Resultate ergeben möchte.

1) Zeitschr. f. Elektrochem. **4.** 338 (1898).
2) Bemerk. z. etc. Bull. Soc. chim. Par. (3) **17.** 961—63.
3) Zeitschr. ang. Chemie 1897, 18—20.

M. Scheurer-Kestner wendet sich in einer kurzen Notiz[1] gegen die von Durkee (vergl. dieses Jahrbuch **3**, 43) gemachte Beobachtung, dass durch Oxydation des Schwefelnatriums durch den Strom zunächst Hyposulfit und freier Schwefel gebildet werde, und erst allmählich gänzliche Umsetzung zu Sulfat stattfinde. Er habe nie während eines derartigen Versuches weder ausfallenden Schwefel, noch auch Bildung von Hyposulfit beobachten können. Hingegen habe sich gezeigt, dass zur völligen Oxydation zu Sulfat immer dieselbe Zeit nöthig gewesen wäre bei Anwendung derselben Stromstärke, ob die zu oxydirende Substanz Na_2S oder $Na_2S_2O_3$ gewesen sei, wenn nur die Lösungen gleiche Gewichtsmengen gebundenen Schwefels enthielten, was ein Beweis dafür sei, dass die Reaktion direkt nach der Formel $Na_2S + O_4 = Na_2SO_4$ verlaufe.

Ein krystallisirtes Strontiumamalgam von der Formel $Hg_{14}Sr$ erhielten Güntz und Férée[2] durch Elektrolyse einer konzentrirten Strontiumchloridlösung unter Benutzung von Quecksilber als Kathode.

Ueber die Herstellung des Thalliums mit Hülfe der Elektrolyse berichtet Förster[3]: Um aus dem Flugstaub der Kiesöfen, der etwa 1 % Thallium enthält, dasselbe zu gewinnen, wird der Flugstaub gekocht, die Lösung mit Kochsalz gefällt, das Thalliumchlorür in Sulfat übergeführt, um es von Arsen ganz zu befreien, wieder als Chlorür gefällt und das nun reine Thalliumchlorür mit Schwefelsäure eingedampft. Die stark schwefelsaure Lösung des Thalliumsulfats wird mit $D_k = 1{,}3 - 1{,}5$ Amp./qdm und 3,5 Volt in einer Krystallisirschale elektrolysirt. Um das ebenso leicht wie bei Zink stattfindende Ueberwachsen des Metalls von der unten befindlichen Platinkathode zur Anode zu verhindern, wird in das Elektrolysirgefäss ein Rührwerk gesetzt, nach Art der bei Thermostaten gebrauchten Rührwerke, dessen untere Schaufeln aus Glas bestehen. Das Thallium setzt sich in grossen Nadeln und Blättern ab, die leicht durch einen Glasspatel von dem Platinblech abgekratzt werden können.

Der vierte Jahrgang der Elektrochemischen Zeitschrift beginnt mit einer Arbeit von Th. Gross[4], „Ueber die chemische Zerlegbarkeit des Schwefels.“ Verfasser glaubt bei der Elektrolyse von einem Gemisch von geschmolzenem Silbersulfid und Silberchlorid einen neuen Körper erhalten zu haben, den er als ein Zersetzungsprodukt

1) Bull. Soc. chim. Par. (3), **17**. 99—100.
2) Soc. chim. de Paris (Nancy), 17. März 1897.
3) Zeitschr. anorg. Chem. **15**. 71—74.
4) Elektrochem. Zeitschr. **4**. 1—8, 1. April 1897; ib. 112—115.

des Schwefels anspricht. Die Einzelangaben sind durchaus unverständlich. Er schlägt für dieses neue Element den Namen „Bythium“ vor.

Wirksamkeit einer elektrolytischen Zelle von F. Hurter und B. Zahorski[1]. Die theoretischen und experimentellen Untersuchungen der Verfasser haben den Zweck, die Möglichkeit der Berechnung des Nutzeffekts der Elektrolyse von Alkalichloriden zu geben. Als Ausgang der theoretischen Erwägungen dienen die Wanderungsgeschwindigkeiten; im Verhältniss derselben theilt sich der Strom zwischen zwei Elektrolyten, so dass man die Wirksamkeit des Stromes rechnerisch verfolgen kann. Doch fällt z. B. für Chlorkalium und Aetzkali die für Wirksamkeit bei wechselnden Gehalten berechnete Kurve nicht mit der thatsächlich beobachteten zusammen, so dass man die theoretischen Stromausbeuten nur als Grenzwerthe betrachten kann, die experimentell noch nicht erreichbar sind. — Der Versuch mit den analogen Natronsalzen, bei denen die Leitfähigkeit der Gemische nahezu das arithmetische Mittel aus den Leitfähigkeiten der Bestandtheile ist, zeigte die Wirksamkeit kleiner als berechnet. Besser ist die Stromausbeute, wenn Na_2CO_3 statt NaOH entsteht, sowohl theoretisch wie experimentell. An der Kathode bilden sich höchstens 20 % des NaOH, die übrigen 80 % in der Nähe der Berührungsstelle mit der Kathodenflüssigkeit. Man muss diese also der Kathode möglichst nähern. — Um die Ausbeute genau zu berechnen, fehlt es jedoch vorläufig noch an der Kenntniss der Stromvertheilung zwischen mehreren Elektrolyten. Doch lässt sich jetzt schon ein Grenzwerth der Stromausbeute berechnen, der praktisch nie überschritten werden kann. Es lässt sich auf Grund der Wanderungserscheinungen die Ursache angeben, weshalb die Elektrolyse von KCl technisch leichter ist, als die von NaCl, weshalb $KClO_3$ leichter gebildet wird als $NaClO_3$, warum eine Zelle, die Chlornatrium an beiden Elektroden hat, besser arbeitet, als eine, die nur NaOH an der Kathode enthält, und warum Na_2CO_3 mit besserer Stromausbeute gewonnen wird als NaOH.

Bei der Elektrolyse von einer Schwefelsäure-Kupfersulfat-Lösung scheidet sich entweder H_2 und Cu aus oder nur letzteres. Da nach der Hittorfschen Regel die Vertheilung des Stroms durch die Leitfähigkeit der Elektrolyte bestimmt ist, muss im letzteren Falle ein Theil des Kupfers sekundär ausgeschieden werden. Den Prozentsatz von Cu, das durch H_2 ausgefällt wird, zu bestimmen, ist die Fragestellung einer Arbeit von A. Schrader,[2] „Zur Elektrolyse von Gemischen“.

1) J. Soc. Chem. Ind. **16.** 96—107; nach einem Ref. v. G. Bodländer Centralblatt I, 730 (1897).

2) Zeitschr. f. Elektrochem. **3.** 498 – 505.

Das Resultat ist, dass für das durch Wasserstoff ausgeschiedene Cu der Ausdruck $C=\frac{A}{J+B}$ gilt, wo A und B zwei Konstanten sind (die für verdünnte Lösungen gleich sind) und J die Stromdichte. Ob die Fragestellung richtig ist, soll unentschieden bleiben, jedenfalls aber sind die Rechnungen des Verfassers nicht ganz einwandsfrei, weil er nicht berücksichtigte, dass sich im Gemenge von H_2SO_4 und $CuSO_4$ sicherlich einwerthige HSO_4-Ionen befinden.[1] Der Weg, den er für die Versuche einschlug, führte Verfasser dazu, die Ueberführungszahlen für die Komponenten durch analytische Bestimmung der Verschiebung der Ionen in der Lösung zu bestimmen. Der dazu verwandte Apparat war demjenigen von Kistiakowsky nachgebildet und gestattete getrennte Entnahme der Kathoden- und Anodenflüssigkeit. Aus den gefundenen Ueberführungszahlen wurde die Aenderung des Dissociationsgrades der Komponenten durch die Mischung berechnet und die bekannte Thatsache festgestellt, dass sich der Dissociationsgrad bei der Mischung beträchtlich ändert. Bei der Mischung von H_2SO_4 in $CuSO_4$ nahm die Dissociation des H_2SO_4 ab, während diejenige des $CuSO_4$ stieg, in einigen Fällen sogar über diejenige der ungemischten Schwefelsäure. — Gleiche Versuche mit $AgCOOCH_3$ und $HCOOCH_3$ misslangen, doch konnte Verfasser feststellen, dass sich die Ueberführungszahl der Essigsäure mit zunehmender Verdünnung dem theoretischen Werth 0,119 nähert.

Ueber die Darstellung und die Eigenschaften des Kaliumpercarbonats macht A. v. Hansen[2] detaillirte Angaben. Er zeigt, dass grosse Konzentrationen des zu elektrolysirenden Kaliumcarbonats sowie grosse Stromdichten nothwendig sind, und dass man praktisch Temperaturen von — 10 ° bis — 14 ° wählt. Je geringer die Konzentrationen, desto tiefere Temperatur ist nothwendig. Am Schluss wird ein kontinuirlich arbeitender Apparat beschrieben, in dessen Anodenraum unten die spezifisch schwerere Ausgangslösung eintritt, und oben die am Percarbonat reiche Lösung abtropft. Ausbeute mit dem Apparat ist 2,2—2,4 g festes Salz pro Ampèrestunde.

Um die Bedingungen festzustellen, bei denen sich Kupfer aus Kupfersulfatlösungen schwammig abscheidet, hat C. Ullmann den Einfluss der Zeit auf den Kathodenvorgang bei Elektrolyse von Kupfersulfatlösung[3] untersucht. Es wird gezeigt, dass die

1) Ostwald, Ref. Ztschr. phys. Chem. **23.** 363.
2) Zeitschr. f. Elektrochem. **3.** 445—448.
3) Zeitschr. f. Elektrochem. **3.** 516—521.

Stromdichte allein nicht maassgebend ist für den Anfang der schwammigen Ausscheidung, sondern auch die Zeit. Durch Beobachtung der Spannung bei konstant gehaltener Stromstärke in verschieden konzentrirten Lösungen finden sich Kurven nach der Zeit, die zunächst horizontal verlaufen, um nach einer für jede Stromstärke und Konzentration bestimmten Zeit sehr steil anzusteigen, was mit Recht als Beginn der Kupferwasserstoffausscheidung angesehen wird. Die Kurven enthalten ein scharfes Maximum, von dem aus sie steil wieder abfallen. Das Steigen der Spannung wird nicht, der schliesliche Abfall durch Umrühren der Lösung durch den entwickelten Wasserstoff erklärt. Dass die Spannung nicht absolut steil ansteigt, dafür werden Fehlerquellen wie Oberflächenbeschaffenheit, Erschütterungen etc. verantwortlich gemacht. Ist i die Stromstärke, m die Konzentration, t die Zeit des Spannungsanstiegs, so ist $i\sqrt{t}$ für jede Konzentration, $\frac{m}{i\sqrt{t}}$ für alle Versuche ziemlich konstant. i ist gleich $\frac{ND_{100}}{1{,}57}$. Die einzelnen Ergebnisse enthält folgende Tabelle.

m	t (min.)	$\sqrt{t}$ (sec.)	i (Amp.)	$i\sqrt{t}$ (sec.)	$\frac{i\sqrt{t}}{m}$
1,5	18	32,9	0,746	24,54	16,4
	33	44,5	0,553	24,61	16,4
	54	56,9	0,460	26,17	17,4
1,0	13	27,9	0,564	15,74	15,74
	25	38,7	0,456	17,67	17,67
	60	60,0	0,327	19,60	19,60
0,5	10	24,5	0,334	8,18	16,36
	25	38,7	0,227	8,78	17,56
	63	61,4	0,146	8,98	17,96
0,25	1,33	8,94	0,520	4,64	18,56
	3,25	14,3	0,330	4,71	18,84
	8,0	21,9	0,203	4,44	17,76
	15,0	30,0	0,141	4,24	16,96
	36,0	46,5	0,101	4,69	18,76
	60,0	62,9	0,076	4,78	19,12
0,125	9	23,2	0,101	2,34	18,62
	20	34,6	0,0757	2,61	20,28
	39	48,3	0,0555	2,68	21,44
0,01	8	21,9	0,009	0,1971	19,71
	22	36,3	0,006	0,2178	21,78

Verfasser schliesst, dass die „Grenzwerthe“ der Stromdichten nicht existiren; wo solche beobachtet wurden, verdanken dieselben ihre scheinbare Existenz einer Zeitbegrenzung, welche der Beobachter willkürlich oder wegen der Unvollkommenheit unserer Beobachtungsfähigkeit eingeführt hat. Eine Erklärung der Konstanz wird nicht gegeben. — Die Schwarzfärbung wird durch Mitausscheidung von Wasserstoff hervorgerufen, vielleicht eine Kupferwasserstofflegirung. Die Ausscheidung der Kationen hängt aber von ihrer Konzentration bei der Kathode ab, und es wird mehr Wasserstoff mit ausgeschieden werden, je mehr das Verhältniss der Konzentration der Kupferionen zu derjenigen der Wasserstoffionen abnimmt. Andrerseits wächst die Spannung bei Konstanz der Stromstärke mit der Polarisation, die ihrerseits mit der Zunahme der Wasserstoffkonzentration in der Legirung steigt (und zwar in logarithmischer Abhängigkeit von der Konzentration), sie kann also nicht steil aufsteigen, wie Verfasser verlangt, sondern muss sich asymptotisch zur Spannungsordinate der Polarisationsspannung der Wasserstoffelektrode nähern.

Dielektrische Leitfähigkeit.

Die dielektrischen Erscheinungen sind in den letzten Jahren immer mehr in den Vordergrund des Interesses getreten und zwar zunächst wegen ihres engen Zusammenhanges mit dem Brechungsvermögen, besonders aber für den Elektrochemiker wegen ihrer zuerst von Nernst erkannten Beziehung zur dissociirenden Kraft.

Eine neue Theorie der Dielektricität versucht L. Silberstein in „Molekulartheorie der Stromleiter erster Klasse, der Dielektrika und der Halbleiter“[1] zu entwickeln. Auf Grund einer von ihm aufgestellten Molekulartheorie, gemäss deren jede Art gröberer Materie aus adielektrischen Theilchen oder Molekülen zusammengesetzt ist, welche in dem Lichtäther vertheilt sind und Lücken im Aether bilden, leitet er durch theoretische Erwägungen, deren Einzelheiten ausserhalb des Rahmens dieses Jahrbuches fallen, den Satz ab, dass die Dielektricitätskonstante eines gut isolirenden Mediums

1) Elektrochem. Zeitschr. 4. 145 – 147.

gleich 1 + dem Verhältniss s der Grösse der Moleküle des Mediums zu ihrer gegenseitigen Entfernung zu setzen ist.

Die meisten dielektrischen Messungen wurden nach der von Nernst gegebenen Methode (vergl. dieses Jahrbuch **1.** 60) ausgeführt. Die Methode erhielt von ihrem Erfinder insofern eine Erweiterung, als von ihm nachgewiesen wurde, dass dieselbe auch für Wechselströme von 1—10 Millionen Frequenz brauchbar ist (vergl. S. 29.)

Die Clausius-Mossottische Formel wurde von R. Millikan[1] einer experimentellen Prüfung unterzogen; Verfasser untersuchte nach der Nernst'schen Methode die Dielektricitätskonstante einer Mischung von Benzol und Chloroform, die mit einem abgemessenen Volumen Wasser versetzt und durch Umrühren zu einer Emulsion gemacht war; das spezifische Gewicht der Mischung wurde sehr nahe gleich dem des Wassers gewählt, um einer schnellen Entmischung der Emulsion vorzubeugen. Für nicht zu schnelle elektrische Schwingungen kann man unter diesen Bedingungen die Wasserkügelchen als gute Leiter auffassen, die in ein nicht leitendes Medium eingebettet sind; das untersuchte System repräsentirt also ein Modell eines Dielektrikums im Sinne der bekannten Anschauung von Clausius und Mossotti, und die Dielektricitätskonstante K einer solchen Emulsion lässt sich nach der Formel $K = K' \frac{1+2x}{1-x}$ berechnen, worin K' diejenige der Mischung und x die Anzahl ccm Wasser dividirt durch die Anzahl ccm der Mischung bedeutet. Der Versuch bestätigte diese Formel mit grosser Exaktheit; für schnelle Schwingungen kann man die eingelagerten Wasserkügelchen nicht mehr als gute Leiter betrachten, und die Dielektricitätskonstante solcher Emulsionen muss dann abnehmen, d. h. es müssen letztere anomale Dispersion zeigen, was Verfasser ebenfalls experimentell bestätigen konnte.

Nach derselben Methode untersuchte R. Abegg[2] Dielektricitätskonstanten bei tiefen Temperaturen. Für die Dielektricitätskonstante D von Toluol, Aether, Amylalkohol, Aceton, Aethylalkohol, Aethylalkohol + Wasser bis zu Temperaturen von — 80° ergab sich empirisch die (näherungsweise gültige) Beziehung $-\frac{dD}{dT} = \frac{D}{190}$, woraus folgt $D = c\, e^{-\frac{T}{190}}$. Die Werthe von c (Dielektricitätskonstante beim absoluten Nullpunkt) ergaben sich für Aether zu 19,5, Amylalkohol 71, Aethylalkohol 120, Wasser 372. Sehr

1) Wied. Ann. **60.** 376—379.
2) Wied. Ann. **60.** 54—60.

bemerkenswerth ist das starke Anwachsen der Dielektricitätskonstante mit abnehmender Temperatur, z. B. besitzt Alkohol bei 15° die Dielektricitätskonstante 26, bei — 87° bereits 45; die Leitfähigkeit sinkt zwischen diesen Temperaturen von $0{,}3 \cdot 10^{-10}$ auf $0{,}2 \cdot 10^{-10}$.

Von J. C. Philip liegt eine ausführliche Arbeit[1] „Ueber das dielektrische Verhalten flüssiger Mischungen, besonders verdünnter Lösungen", vor. Die Dielektricitätskonstanten mancher analog konstituirter Stoffe, z. B. der primären Alkohole, weisen so grosse Unterschiede auf, dass man auf einen enorm grossen Einfluss der Konstitution schliessen müsste, wenn man sicher wäre, dass die in Betracht gezogenen Dielektricitätskonstanten auch wirklich die jedem Stoffe eigenthümlichen Werthe richtig angeben und nicht etwa von mehr zufälligen Zuständen der Flüssigkeit, z. B. Molekularzustand, abhängig sind. Zur näheren Kenntniss dieser Verhältnisse scheint die Untersuchung des dielektrischen Verhaltens flüssiger Mischungen hervorragend geeignet zu sein. Von besonderem Interesse musste die Untersuchung derjenigen Stoffe sein, welche dem Maxwell'schen Gesetz $n^2 = k$ nicht gehorchen, d. h. der Substanzen mit hohen Dielektricitätskonstanten. Wenn man Mischungen zweier Stoffe hat, von denen der eine dem Maxwell'schen Gesetz annähernd gehorcht, der andere einen viel grösseren als den nach dem Gesetz zu erwartenden Werth aufweist, so ist anzunehmen, dass der erste sein normales dielektrisches Verhalten bei allen Mischungsverhältnissen beibehält, und dass alle Abweichungen im Verhalten der Mischungen dem Einfluss des zweiten Stoffes zuzuschreiben sind. Man kann dann aus den gemessenen Dielektricitätskonstanten solcher Mischungen etwa vorhandene Beziehungen aufstellen zwischen dem Mischungsverhältniss und der Dielektricitätskonstante der zweiten Komponente. — Die Ausführung der Messungen geschah nach dem gewöhnlichen Nebenschlussverfahren von Nernst; als Lösungsmittel kamen Substanzen mit kleinen Dielektricitätskonstanten (z. B. Benzol und Toluol) zur Verwendung, während die gelösten Stoffe meistens Alkohole waren. Für die Berechnung der Resultate kommen zwei Formeln in Betracht, die auf der Konstanz der beiden Ausdrücke $\frac{n-1}{d}$ und $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ fussen. Sind k, k_1, k_2 die Dielektricitätskonstanten der Mischung, der ersten und der zweiten Komponente, d, d_1, d_2 die zugehörigen Dichten und p_1 die Gewichtsmenge der ersten Komponente in 100 Theilen der Mischung, so lauten die beiden Formeln

1) Zeitschr. phys. Chem. **24** 18—38.

$$1)\ \frac{\sqrt{k}-1}{d}\cdot 100 = \frac{\sqrt{k_1}-1}{d_1}\cdot p_1 + \frac{\sqrt{k_2}-1}{d_2}\cdot(100-p_1).$$

$$2)\ \frac{k-1}{k+1}\cdot\frac{100}{d} = \frac{k_1-1}{k_1+2}\cdot\frac{p_1}{d_1} + \frac{k_2-1}{k_2+2}\cdot\frac{100-p_1}{d_2}.$$

Bei der Untersuchung von Mischungen mit kleinen Dielektricitätskonstanten stimmten die aus beiden Formeln berechneten Werthe fast gleich gut überein. Hat die eine Komponente eine grössere Dielektricitätskonstante, so sprechen alle Messungen zu Gunsten der Formel 1, die zwar auch nicht immer befriedigende Uebereinstimmung liefert, aber doch mangels einer besseren Formel zur Berechnung der Resultate benutzt werden kann. Es zeigte sich, dass die verdünnten Lösungen der verschiedenen Alkohole insofern an die Leitfähigkeitsverhältnisse verdünnter Salzlösungen erinnern, als die Dielektricitätskonstanten mit zunehmender Verdünnung stetig abnehmen, um sich schliesslich scheinbar einem Grenzwerth zu nähern, ausgenommen Nitrobenzol und Toluol, die der Formel gehorchten. Der Grenzwerth scheint einem einfacheren Molekularzustand zuzukommen, während die Werthe, die man bei höheren Konzentrationen und schliesslich bei dem reinen gelösten Stoff findet, auf eine Polymerisation schliessen lassen, wie denn auch durch Molekulargewichtsbestimmungen und Untersuchungen über Oberflächenspannung eine grosse Tendenz der Alkohole nachweisbar war, sich zu polymerisiren (vergl. S. 55). Im Falle des Nitrobenzols dagegen, dessen Moleküle nach allen früheren Untersuchungen keine Tendenz zu Polymerisation haben, ist das dielektrische Verhalten von der Konzentration unabhängig. Man kann allgemein sagen, dass der bisher angenommene Werth der Dielektricitätskonstante von Substanzen, die sich zu polymerisiren geneigt sind, sich nur auf die stark associirten Moleküle bezieht, und dass den einfachen Molekülen ein anderer Werth der Dielektricitätskonstante zukommt.

Dielektricitätskonstanten und Brechungsexponenten ändern sich nach R. Koch[1] nicht durch die Einwirkung eines magnetischen Feldes.

Bestimmungen der Dielektricitätskonstanten einiger Salzlösungen nach der elektrometrischen Methode machte F. J. Smale.[2] Die Messungen geschahen unter Benutzung eines von Nernst konstruirten und vom Verfasser a. a. O. (vergl. d. Jahrb. **3.** 58) beschriebenen Elektrometers. Die Methode beruht bekanntlich darauf,

1) Wied. Ann. **63.** 132—137.
2) Wied. Ann. **60.** 625—628.

dass die Ausschläge einer zwischen zwei geladenen Elektroden schwingenden isolirten Nadel, die durch Influenz von den Elektroden geladen und angezogen wird, bei Konstanz der Ladung der Elektroden den Dielektricitätskonstanten des Mediums proportional sind. Zwei derartige Elektrometer werden einmal mit demselben Medium, dann eins von beiden mit dem zu untersuchenden Medium beschickt. Ist das Verhältniss der Ausschläge im ersten Falle $\frac{K}{K'}$, im zweiten $\frac{K''}{K'''}$, so ist $\frac{D}{D'} = \frac{K}{K'} \cdot \frac{K'''}{K''}$. Die Elektrometer wurden zur Vermeidung der Polarisation mit Wechselströmen von der Schwingungszahl $10^6 — 10^7$ geladen. Verfasser fand auf diese Weise die

Dielektricitätskonstanten in bez. auf Wasser.

Normalgehalt	KCl	HCl	$CuSO_4$	Mannit-Borsäurelösung
0,001	1,013	0,990	—	—
0,002	1,018	1,033	1,012	—
0,005	1,034	1,064	1,017	—
0,008	1,070	1,090	1,050	—
0,010	1,113	1,126	1,086	—
0,030	1,160	—	—	—
0,040	—	—	1,128	—
0,050	—	—	1,155	—
0,333	—	—	—	1,007
0,666	—	—	—	1,019

Das Ergebniss ist insofern auffallend, als durch geringen Zusatz von Salz die dielektrische Leitfähigkeit des Wassers ungemein ansteigt. — Die Dielektricitätskonstante gut leitender Flüssigkeiten nimmt mit steigender Konzentration zu; diese Zunahme ist aber nicht der Leitfähigkeit proportional, denn bei höheren Konzentrationen nimmt die Dielektricitätskonstante nicht in demselben Maasse zu, wie bei niederen Konzentrationen, und die $^2/_3$ Normal-Mannit-Borsäurelösung, die etwa eben so gut leitet wie eine 0,08 Normal-KCl-Lösung, hat eine erheblich niedrigere Dielektricitätskonstante als jene.

Eine grosse Anzahl von Arbeiten über dielektrisches Verhalten verschiedener Flüssigkeiten lieferte P. Drude, die aber im Wesentlichen dasselbe enthalten, nämlich eine neue Methode der Messung, und einen Versuch, durch Messung der dielektrischen Anomalie einen Beitrag zur Konstitutionsbestimmung organischer Substanzen zu liefern. Es seien hier nur die in den zugänglichsten Zeitschriften veröffentlichten Arbeiten erwähnt. Elektrische Anomalie und chemische

Konstitution.[1] — Ein neuer physikalischer Beitrag zur Konstitutionsbestimmung.[2] — Zwei Methoden zur Messung der Dielektricitätskonstanten und der elektrischen Absorption bei schnellen Schwingungen.[3] — Da die Methode fraglos bequem und genau ist, seien ihre Grundzüge hier wiedergegeben. Bekanntlich werden elektrische Wellen bei dem Uebergang von Luft in eine Flüssigkeit reduzirt, und zwar ist die Leitfähigkeit der Flüssigkeit von Einfluss in der Richtung, dass die Dämpfung der elektrischen Wellen durch eine Substanz mit der elektrischen Leitfähigkeit zunimmt. Je schnellere Schwingungen man verwendet, desto weniger stört die Leitfähigkeit bei der Messung der Dielektricitätskonstante. Während sich z. B. die Dielektricitätskonstante des Wassers durch elektrostatische Versuche überhaupt nicht nachweisen lässt, da es sich als einfacher Leiter verhält, ist für schnelle Schwingungen sogar Flusswasser absoluter Isolator, d. h. man nimmt die Dielektricitätskonstante wahr, nicht aber die Leitfähigkeit. Je besser leitend nun wässerige Lösungen werden, desto mehr verschwindet der Einfluss der Dielektricitätskonstante und die Energie der elektrischen Schwingungen wird absorbirt, d. h. in Wärme umgesetzt. Geht man noch weiter in der Leitfähigkeit der zu untersuchenden Substanz, so wirkt sie einfach als Leiter. Die Leitfähigkeit äussert sich als Absorption, als Wärme. Bei Metallen schliesslich nimmt man wiederum keine Absorption wahr, weil je höher die Leitfähigkeit, desto kleiner die Erwärmung. Die betreffenden Schwingungen werden also nur von Halbleitern absorbirt. Man würde nun deshalb am besten möglichst kurze Schwingungen benutzen, wenn hier nicht die „anomale Absorption“ bei manchen Substanzen einträte. Es werden nämlich kurze elektrische Wellen (von 75 cm Wellenlänge in Luft) von Alkohol und besonders Glycerin viel stärker gedämpft als in Wasser und wässerigen Salzlösungen, obgleich es wegen der viel geringeren Leitfähigkeit des Alkohols eigentlich umgekehrt sein müsste. Als Beispiel sei hier angeführt, dass z. B. das Absorptionsvermögen des Amylalkohols für 75 cm lange elektrische Wellen etwa ebenso gross ist, als dasjenige einer wässerigen Kupfersulfatlösung von 20 000 mal grösserer Leitfähigkeit, d. h. dass beide für diesen Bereich der elektrischen Wellenlänge gleich gut isoliren. Dies Verhalten nennt Verfasser anomale

1) Wied. Ann. **60.** 500—509.

2) Berl. Ber. **30.** 940—965.

3) Zeitschr. phys. Chem. **23.** 265—325, vergl. ferner Wied. Ann. **61.** 466. etc. etc.

Dispersion oder elektrische Anomalie. Aus diesem Grunde benutzt Verfasser für die dielektrischen Messungen Schwingungen von gewisser mittlerer Periode, die den Einfluss der Leitfähigkeit und die normale Absorption möglichst eliminiren. Zwar scheint auch die Dielektricitätskonstante selber von der Schwingungszahl bei einigen Substanzen abzuhängen (z. B. nimmt sie bei Alkohol mit wachsender Schwingung ab), doch sind diese Fehler nicht sehr gross.

Der Wellenerreger, dessen sich Verfasser bei den Methoden bedient, besteht aus zwei halbkreisförmigen sich gegenüberliegenden Drähten, zwischen deren zwei in Kugeln auslaufenden Enden durch ein Induktorium ein Funkenspiel erregt und durch einen geeigneten Mechanismus sehr genau variirt werden kann. Um dieselben läuft ein kreisförmig gebogener Draht, dessen beide Enden aus dem das

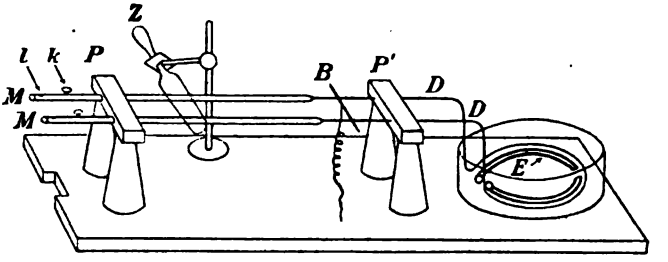


Fig. 24.

Ganze enthaltenden Petroleumbad heraus und weiter parallel in zwei 25 cm lange Messingröhren (*M* Fig. 24) auslaufen, die etwa 2 cm Achsenabstand von einander haben. *P* und *P'* sind Ebonitstützen. Bei *k* sitzen kleine Schrauben, bei *l* kleine Löcher zur Aufnahme eines Tropfens Quecksilber, das den Kontakt mit den in den Röhren zu verschiebenden Kupferdrähten (s. w. u.) sichern soll. *B* ist ein fest auf den Drähten liegender zur Erde abgeleiteter Metallbügel, 7 cm hinter der Biegung *D*. 16 cm hinter *B* ist eine Zehnder'sche Röhre *Z* gelegt, die zweckmässig elektrolytisch eingeführtes Natrium enthält. Verfasser beschreibt zwei Methoden.

Das Prinzip der ersten Methode ist, die Wellenlänge der vom Erreger erzeugten Schwingungen in der Luft und in der zu untersuchenden Substanz zu vergleichen. Dieses Verhältniss, n, der elektrische Brechungsexponent, ist gleich der Quadratwurzel aus der Dielektricitätskonstanten, falls keine anomale Absorption besteht. Zur Messung der Wellenlänge in Luft werden in die Messingröhren die Enden einer Kupferdrahtleitung d (Fig. 25) gesteckt, die um die

um c bewegliche Ebonitstütze R geschlungen und so straff gehalten wird, ev. durch Aufsatz eines Gewichtes g. Ueber den Drähten d liegt ein Metallbügel B', der sich durch die Gabel r verschieben lässt und zwecks sicheren Kontaktes mit einer Kugel beschwert ist. m ist eine Ebonitplatte. Der die Gabel haltende Schlitten gleitet auf einem Maassstab, um die Verschiebung ablesen zu können. Die

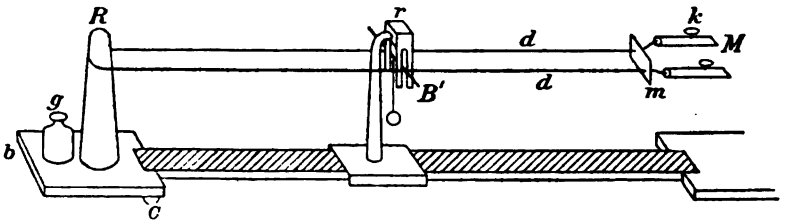


Fig. 25.

Vakuumröhre leuchtet nur dann auf, wenn B' um ein Multiplum einer halben in der Luft gemessenen Wellenlänge der elektrischen Schwingungen entfernt ist.

Messung der Wellenlänge in der zu untersuchenden Flüssigkeit wird folgendermaassen vorgenommen: Die Drähte s (Fig. 26), die durch einen mit der Flüssigkeit gefüllten Glaskasten gehen, sind in M (Fig. 25) so tief eingeschoben, dass die Flüssigkeitsschicht 4 mm hinter dem vorhin beobachteten ersten Knoten-

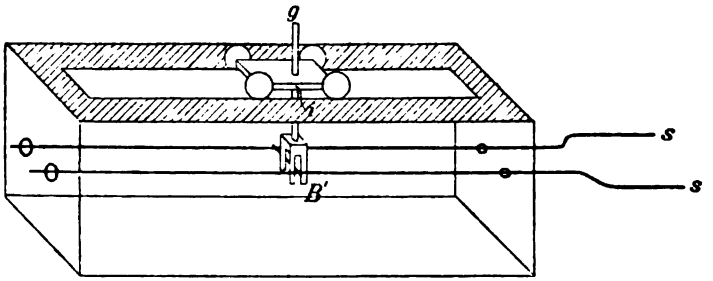


Fig. 26.

punkt in Luft liegt. B' ist wiederum der durch die Gabel g verschiebbare Metallbügel, i ein Index zum Ablesen der Verschiebungen. Durch Aufleuchten der Vakuumröhre werden verschiedene Knotenpunkte ermittelt, und so die Wellenlänge gemessen. Wegen der kleinen Querdimensionen des Glastroges ist eine Korrektion anzubringen, die um so gröser ist, je grösser der Unterschied von λ in Luft und λ' in der Flüssigkeit. Der Quotient der Wellenlängen $\frac{\lambda}{\lambda'}$ ist der

Brechungsquotient, sein Quadrat die Dielektricitätskonstante. Die Temperatur ist genau zu ermitteln. Man kann die Dielektricitätskonstante ε mit weniger als 1 % Fehler erhalten, wenn ε recht gross ist, d. h. viele Knotenpunkte beobachtbar sind.

Bei absorbirenden Flüssigkeiten nimmt man nicht mehr so starke Unterschiede im Leuchten der Vakuumröhre wahr. Bei stark absorbirenden nur ein erstes Minimum, schliesslich hört die Röhre ganz auf zu leuchten (z. B. bei stark absorbirenden Flüssigkeiten von kleiner Dielektricitätskonstante). Dann kann man durch Verlängerung des Bügels B die elektrischen Schwingungen wieder verstärken. Man muss dann λ in Luft noch einmal bestimmen. Bei absorbirenden Flüssigkeiten ist $\varepsilon = n^2(1-\varkappa^2)$, wo $\varkappa$ der Absorptionsindex der Lösung ist, mit der Bedeutung, dass die Amplitude der elektrischen Schwingungen nach Durchlaufen einer Wellenlänge λ' im Verhältniss $1 : e^{2\pi\varkappa}$ schwächer geworden ist. (Es zeigte sich bei Versuchen, dass die Dielektricitätskonstante von Lösungen nicht wesentlich von der des reinen Wassers verschieden ist.) $\varkappa$ für leitende Flüssigkeiten lässt sich theoretisch berechnen (siehe Original). Bei anomal absorbirenden Substanzen ermittelt man $\varkappa$, indem man die Anzahl beobachtbarer Resonanzlagen sucht; wenn eine wässerige Lösung dieselbe Anzahl aufweist, ist $\varkappa$ für beide annähernd gleich, und $\varkappa$ für die Lösung wird berechnet.

Vorzug der zweiten Methode ist die Anwendbarkeit von ganz kleinen Substanzmengen und festen Körpern, allerdings auf Kosten der Genauigkeit ($1^1/_2 - 2$ %). Das Prinzip der Methode beruht darauf, in die Röhren MM (Fig. 27) zwei an ihrem hinteren Ende einen Kondensator tragende Drähte ee so weit einzuschieben, dass die Leitung hinter dem Bügel B (vergl. Fig. 24) in elektrischer Resonanz steht mit den vor B durch den Erreger erzeugten Schwingungen. Diese Resonanz kann man allemal erreichen, wenn die Drähte ee auf eine passende Länge in MM eingeschoben werden. Diese Länge kann nun offenbar nur abhängen von der Kapazität des Endkondensators der Drähte ee. Wenn man ihn also mit Flüssigkeit beschickt, so kann man deren Dielektricitätskonstante aus der Resonanzlage bestimmen, falls man die Kapazität des leeren Kondensators kennt oder misst. — Die Drähte e tragen an ihrem Ende eine Ebonitplatte, mit Handgriff c, in dessen Rillen bei r die Zuleitungen (Platindrähte p Fig. 28) des Gefässes gelegt werden. Das Gefäss liegt an b an. Fig. 28 zeigt einige Gefässe, die mit Kork verschlossen (Thermometer!) ca. $^1/_4$ ccm Substanz enthalten. Form a und b sind für grössere oder kleinere Dielektricitätskonstanten, c und d zum Ein-

hängen in ein durch *f* (Fig. 27) gehaltenes Paraffinbad, zur Messung bei verschiedenen Temperaturen. *d* speziell ist für Messung von Substanzen, bei deren Schmelzen oder Erstarren das Glas Gefahr läuft, zertrümmert zu werden, da sich das Glas leicht ersetzen lässt. Der bewegliche Theil (Fig. 27) wird so lange hin- und hergeschoben, dass man maximales Leuchten der Vakuumröhre wahrnimmt. Für

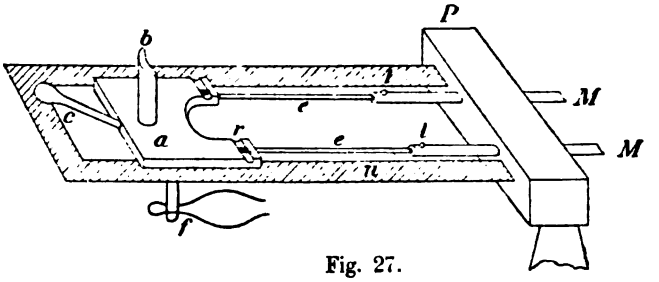


Fig. 27.

Messung vom Temperaturkoeffizienten benutzt man oben erwähntes Bad, feste Körper lässt man im Kolben (am besten in *d* Fig. 28), erstarren.

Resultate. Mischungen von Methylalkohol und Wasser zeigten eine durchaus stetige Veränderung der Dielektricitätskonstante mit der Verdünnung des Wassers. Die Kurve ε als Abscisse, Prozentgehalt als Ordinate hat keine Knicke, wie von Thwing[1] gefunden ist, ebensowenig wie eine Mischung von Propionsäure und Wasser. Für erstere Mischung aus der Mischungsregel berechnete Werthe stimmen gut mit den beobachteten; ebenso für Aceton und Benzol und Aceton und Wasser. Diese stimmen aber durchaus nicht mit den nach Clausius und Mossotti berechneten Werthen.

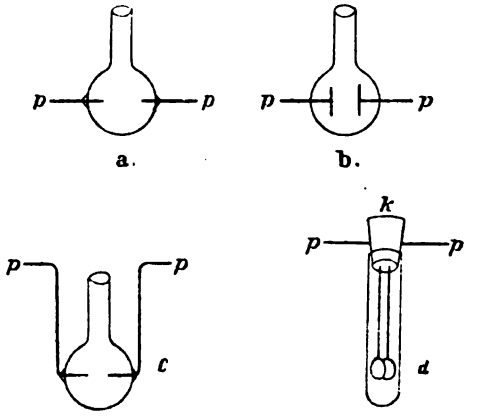


Fig. 28.

Bei Messungen über den Einfluss der Temperatur zeigte sich, dass für Wasser in der Nähe von 17° $\Delta\varepsilon = -0{,}45\,\%$ pro Grad ist,

1) Zeitschr. phys. Chem. **14.** 286 (1894).

bei höheren Temperaturen etwas kleiner (Ratz und Franke fanden unabhängig — 0,62 %). Thwing's Messungen sind von allen verschieden, Maximum bei 4°. Methylalkohol: bei 17° $\Delta\varepsilon = -0{,}57\,\%$ Isobutylformiat bei 20° $\Delta\varepsilon = -0{,}5\,\%$. $\varkappa$ hat für alle Substanzen, mit alleiniger Ausnahme von Akonitsäureester und Benzolmalonsäureester (Umlagerungen?) einen negativen Temperaturkoeffizienten.

In folgender Tabelle stehen unter n^2 die nach erster, unter ε die nach der zweiten Methode gefundenen Werthe. Unter ϑ stehen, falls beide Methoden benutzt wurden, die Temperaturen der Reihenfolge nach. $\varkappa$ ist der Absorptionsindex. ? bedeuten rohe Messungen, ebenso sind die meisten Messungen von $\varkappa$ nicht sehr genau. Die genauen sind durch ! gekennzeichnet. *f* neben dem Namen der Substanz bedeutet fest. Die Tabelle zeigt eine sehr gute Bestätigung der Regel, dass die anomale Absorption an das Vorhandensein von Hydroxylgruppen gebunden ist. — Ausnahmen sind in erster Linie Wasser, dann Äthylphenylketon und Monobromnaphtalin; ersteres absorbirt nicht, letztere beiden gering. Da auch die ungesättigten Alkohole auffallend wenig absorbiren, so könnte man unter Annahme, dass die Ausnahmen beim Auftreten von ungesättigten Valenzen am ehesten zu erwarten sind, für das Wasser die von Brühl zwecks Erklärung der grossen dissociirenden Kraft des Wassers ausgesprochene Vermuthung der Vierwerthigkeit des Sauerstoffatoms und zweier ungesättigter Valenzen im Wasser als wahrscheinlichen Grund für die geringe Absorption annehmen. — Erhöhung der Temperatur ruft Abnahme der anomalen elektrischen Absorption hervor.

Substanz	Formel	n^2	ε	ϑ_0	$\varkappa$
Aethyläther	$(C_2H_5)_2O$	4,40	4,36	18; 18	
Amyläther	$(C_5H_{11})_2O$	3,08	2,93	16; 21	
Methylformiat	$H \cdot COOCH_3$		8,87	19	
Aethylformiat	$H \cdot COOC_2H_5$		8,27	19	
Propylformiat	$H \cdot COOC_3H_7$		7,72	19	
Isobutylformiat	$H \cdot COOC_4H_9$		6,41	19	
Amylformiat	$H \cdot COOC_5H_{11}$		5,61	19	
Methylacetat	$CH_3 \cdot COOCH_3$		7,03	20	
Aethylacetat	$CH_3 \cdot COOC_2H_5$		5,85	20	
Propylacetat	$CH_3 \cdot COOC_3H_7$		5,65	19	
Isobutylacetat	$CH_3 \cdot COOC_4H_9$		5,27	18,5	
Butylacetat (*n*)	$CH_3 \cdot COOC_4H_9$		5,00	19	
Amylacetat	$CH_3 \cdot COOC_5H_{11}$		4,79	19	
Phenylacetat	$CH_3 \cdot COOC_6H_5$		5,29	19	
Aethylpropionat	$C_2H_5 \cdot COOC_2H_5$		5,68	18,5	

Substanz	Formel	n^2	ε	ϑ_0	$\varkappa$
Aethylbutyrat	$C_3H_7 \cdot COOC_2H_5$		5,12	18	
Aethylvalerat	$C_4H_9 \cdot COOC_2H_5$		4,70	18	
Methylbenzoat	$C_6H_5 \cdot COOCH_3$		6,62	18	
Aetylbenzoat	$C_6H_5 \cdot COOC_2H_5$		6,04	19	
Isobutylbenzoat	$C_6H_5 \cdot COOC_4H_9$		5,43	18	
Amylbenzoat	$C_6H_5 \cdot COOC_5H_{11}$		4,99	19	0,02
Aceton	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$	20,7	—	17	
Methyläthylketon	$CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5$		17,8	17	
Diäthylketon	$C_2H_5 \cdot CO \cdot C_2H_5$	17,0	17,0	15; 17	
Methylpropylketon	$CH_3 \cdot CO \cdot C_3H_7$		15,1	17	
Methylbutylketon (tertiär)	$CH_3 \cdot CO \cdot C_4H_9$		12,2	17	
Dipropylketon	$C_3H_7 \cdot CO \cdot C_3H_7$		12,6	17	
Methylhexylketon	$CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_{13}$		10,5	17	
Aethylphenylketon	$C_2H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$		15,5	17	0,04
Acetophenon	$CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$		15,6	21	
Acetaldehyd	$CH_3 \cdot CHO$	21,8	21,1	10; 21	
Propylaldehyd	$C_2H_5 \cdot CHO$		18,5	17	
Valeraldehyd	$C_4H_9 \cdot CHO$		10,1	17	
Benzaldehyd	$C_6H_5 \cdot CHO$	17,7	16,9	15; 22	$< 0{,}02$
Salicylaldehyd	$C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ CHO \end{matrix}$		17,9	17	0,06
Wasser	$H \cdot OH$	81,7	—	17	
Methylalkohol	CH_3OH	33,2	32,5	16	0,08!
Aethylalkohol	$C_2H_5 \cdot OH$		21,7	15	0,21!
Propylalkohol	$C_3H_7 \cdot OH$		12,3	15	0,41!
Isopropylalkohol	$C_3H_7 \cdot OH$		15,4	20	0,24!
Butylalkohol:					
normal	$C_4H_9 \cdot OH$		7,6	19	0,45!
sekundär	"		11,4	19	0,33!
tertiär	"		6,5	19	0,40!
Isobutylalkohol	"		6,1	18	0,47!
Amylalkohol	$C_5H_{11} \cdot OH$		5,4	22	0,43!
Heptylalkohol	$C_7H_{15} \cdot OH$		4,1	21	0,31!
Allylalkohol	$CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot OH$		20.6	21	0,07!
Benzylalkohol	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$		10,6	21	0,19!
Glycerin	$CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$		16,5	20	0,42!
Ameisensäure	$H \cdot CO \cdot OH$	58,5	57,0	16; 21	0,08!
" *f*	"		19,0	2	0,17?
Essigsäure	$CH_3 \cdot CO \cdot OH$	6,29	6,46	19; 20	0,07!
" *f*	"		4,1	2	0,19
Propionsäure	$C_2H_5 \cdot CO \cdot OH$	3,15	—	17	0,03
Buttersäure, normal	$C_3H_7 \cdot CO \cdot OH$	2,70	2,85	17; 20	$< 0{,}02$
Isobuttersäure	$C_3H_7 \cdot CO \cdot OH$		2,60	20	$< 0{,}02$
Valeriansäure, normal	$C_4H_9 \cdot CO \cdot OH$		2,67	20	$< 0{,}02$

Substanz	Formal	n^2	ε	ϑ_0	$\varkappa$
Isovaleriansäure	$C_4H_9 \cdot CO \cdot OH$	2,46	2,74	16; 20	$< 0{,}02$
Milchsäure (Gährungs-)	$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot COOH$		19,2	19	0,25
Benzol[1] auch *f*	C_6H_6	2,26	—	18	
Toluol	$C_6H_5 \cdot CH_3$		2,31	19	
Xylol, ortho-	$C_6H_4(CH_3)_2$		2,57	17	
„ meta-	„		2,37	17	
„ para-	„		2,20	17	
Kumol (Isopropylbenzol)	$C_6H_5 \cdot CH(CH_3)_2$		2,42	18	
Anilin	$C_6H_5 \cdot NH_2$	7,14	7,15	14; 21	$< 0{,}02$
„ (aus Sulfat)	„		7,15	18	$< 0{,}02$
Benzonitril	$C_6H_5 \cdot CN$		26,0	21	$< 0{,}02$
Benzylcyanid	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$		15,0	19	$< 0{,}02$
Nitrobenzol	$C_6H_5 \cdot NO_2$		34,0	17	0,05
Aethylnitrat	$C_2H_5 \cdot O \cdot NO_2$		19,6	17	
Aethyljodid	C_2H_5J	7,42	7,38	18; 18	
Aethylbromid	C_2H_5Br	8,9	—	18	
Acetylchlorid	$CH_3 \cdot COCl$		15,4	18	
Kohlenstofftetrachlorid	$C(Cl)_4$		2,18	17	
Schwefelkohlenstoff	CS_2		2,64	17	
Chloroform	$CHCl_3$		4,95	17	
Bromoform	$CHBr_3$		4,43	17	
Chloral	$CCl_3 \cdot CHO$		6,67	20	
Chloralhydrat	$CCl_3CH(OH)_2$		13?	65	0,03
„ *f*	„		3,3?	19	$< 0{,}02$
Phenol	$C_6H_5 \cdot OH$		9?	50	$< 0{,}02$
„ *f*	„		4,3?	10	$< 0{,}02$
Kreosol	$(CH_3)(C_6H_3)(OCH_3)(OH)$		6?	17	0,28
Monobromnaphtalin	$C_{10}H_7Br$		4,72	19	0,05
Phenylessigester	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$		5,29	21	
Phenylessigsäure	$C_6H_5 \cdot CH_2COOH$		4,0?	85	$< 0{,}02$
„ *f*	„		3,2?	20	$< 0{,}02$
Phenylacetaldehyd	$C_6H_5 \cdot CH_2CHO$		4,78	20	$< 0{,}02$
Cyanessigester	$CN \cdot CH_2COOCH_3$		26,7	18	0,06
Benzaldoxim	$C_6H_5CH : N(OH)$		3,34	20	0,06
Furfurol	$\begin{matrix} CH : CH \\ CH : C(CHO) \end{matrix} > O$		39,4	23	$< 0{,}02$
Diphenylmethan	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$		2,6	27	
„ *f*	„		2,7	17	
Kohlensäureester	$CO(OC_2H_5)_2$		3,15	21	
Oxalsäuredimethylester	$(COOCH_3)_2$		9,2?	65	
„ *f*	„		3,1?	20	
Oxalsäurediäthylester	$(COOC_2H_5)_2$		8,08	21	

1) Ein Präparat aus Anilin und ein anderes (Marke: thiophenfrei) gaben völlig gleiche Resultate. Ebenso war für starres Benzol ($\vartheta = 2°$) ε nicht merklich verschieden.

Substanz	Formel	ε	$\frac{\vartheta}{0}$	$\varkappa$
Acetessigester	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$	15,7	22	
Malonsäureester	$COOC_2H_5 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$	7,70	21	
Oxalessigester	$COOC_2H_5 \cdot C(OH):CH \cdot COOC_2H_5$	6,0	19	0,25
Oxalpropionsäureester	$COOC_2H_5 \cdot C(OH):C(CH_3) \cdot COOC_2H_5$	8,9	19	0,19
Benzoylessigester	$C_6H_5 \cdot C(OH):CH \cdot COOC_2H_5$	14,3	20	0,24

Ueber Dielektricitätskonstanten bei tiefen Temperaturen liegen mehrere Veröffentlichungen von J. Dewar und J. A. Fleming vor. 1. Notiz über die Dielektricitätskonstante von Eis und Alkohol bei sehr tiefen Temperaturen.[1] Die vom Verfasser angewandte Methode soll weiter unten beschrieben werden. Die angewandte Spannung ist hier 24,1 Volt. Die Dielektricitätskonstante beträgt bei —198° 2,83 und steigt bis 11,6 bei —130°. Extrapolation ergiebt für —273° etwa den Werth 2. Das Mittel der Dielektricitätskonstante des Wassers bei Zimmertemperatur ist aus vielen Messungen nach verschiedensten Methoden etwa 80. Widerstandsmessungen zeigen eine ausserordentlich geringe Leitfähigkeit bei —200°, langsames Steigen bis ca. —100°, dann ausserordentlich rapides Steigen.

Die Methode ist in einer folgenden Arbeit: 2. Ueber die Dielektricitätskonstante von gewissen gefrorenen Elektrolyten bei und oberhalb der Temperatur der flüssigen Luft[2] beschrieben. Ein Kondensator ist in den Stromkreis einer Batterie zusammen mit einem Interruptor und einem Galvanometer geschaltet. Ein geeigneter Schlüssel gestattet die Batterie auszuschalten, so dass auch die Entladeströme des Kondensators gemessen werden können. Sind die Elektricitätsmengen bei der Ladung und Entladung gleich und verändern sich nicht durch Vorschaltung eines Widerstandes, so nehmen Verfasser an, dass sie keinen Verlust durch Leitung des Dielektrikums haben und es mit der Ladung eines idealen Kondensators zu thun haben. Aus den so gewonnenen Zahlen für die dazu gebrauchte Elektricitätsmenge und der vor- und nachher gemessenen Kapazität ihres Kondensators mit einem Medium von bekannter Dielektricitätskonstante berechnen sie die Dielektricitätskonstante der zu untersuchenden Substanzen. Ihr Kondensater besteht aus zwei Messingkonis, die ineinandergeschliffen und vergoldet durch zwei in der Achse liegende Hartgummistifte gehalten werden. Der

1) Proc. of the Roy. Soc. **61.** 2—18.
2) ib. **61.** 299—316.

innere Konus ist beweglich nach oben, um dem Druck des gefrierenden Mediums nachgeben zu können, ohne deformirt zu werden. Die grössere Entfernung zwischen den beiden Konis, die dadurch hervorgerufen wird, bedingt nach Angabe der Verfasser höchstens 5 % Fehler in der Kapazitätsmessung, die sie mit Recht vernachlässigen, da es bei der von ihnen gewählteu Methode sicherlich auf einige Prozente mehr oder weniger Fehler nicht ankommt. Der Kondensator wurde mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt und der Temperatur der flüssigen Luft ausgesetzt. Die Temperatur wurde durch die Widerstandsmessung eines an die innere Wand des inneren Konus fest angelegten Platindrahtes ermittelt. Der Konus war mit Paraffin oder einem leicht schmelzenden Metall zum Theil ausgegossen, um den Platindraht zu halten. Die angewandten Ladespannungen betrugen 100, 20 und 1,43 Volt, und zwar arbeiteten Verfasser im Allgemeinen bei tiefen Temperaturen mit 100 Volt, gingen dann an irgend einer Stelle zu 20 und später zu 1,43 Volt über. Aus dem grossen Zahlenmaterial sei ein Beispiel herausgegriffen, und zwar aus einer späteren Arbeit:

Ammoniummolybdat.

$t°$	Dielektricitätskonstante	Spannung
— 202,0	2,94	98,7
— 150,2	82,80	1,434
— 119,4	90,4	1,434
— 88,5	96,4	1,434

Es ist wohl überflüssig, mehr Beispiele zu geben. Im Allgemeinen haben alle mit hohen Spannungen gemessenen Dielektricitätskonstanten ganz verständige Werthe, während sämmtliche bei 1,4 Volt gemessenen ganz ungeheuerliche Werthe zeigen. — Zur Erklärung dieser Erscheinung und überhaupt zur Werthschätzung der Messungen von Dewar und Fleming veröffentlicht R. Abegg eine Notiz: Ueber die Depolarisationsgeschwindigkeit von Elektroden und über Dielektricitätskonstanten bei tiefen Temperaturen [1] (vergl. d. Jahrb. S. 79). Es ist wegen der äusserst geringen Depolarisationsgeschwindigkeit bei tiefer Temperatur sehr gut denkbar, dass der Ladestrom elektrolytischer Kondensatoren mit ihrem Entladestrom bei tiefen Temperaturen völlig gleich ist. Dann ist aber die Methode von Dewar und Fleming durchaus nicht mehr einwandsfrei, sondern es ist wahrscheinlich, dass das, was sie gemessen haben, nicht dielektrische, sondern zum grossen Theil Polarisationskapazität ist.

1) Wied. Ann. **62.** 249—258.

Diese muss aber da am meisten von Einfluss sein, wo niedrige Spannungen unterhalb des Zersetzungspunktes angewendet wurden, und es zeigt sich ja auch, dass bei der Spannung 1,43 die ungeheuerlichen Werthe zu Tage treten. — Es seien hier noch ganz kurz die weiteren Veröffentlichungen von Dewar und Fleming erwähnt: 3. Die Dielektricitätskonstanten von Eis, Glycerin, Nitrobenzol und Aethylenbromid,[1] 4. von einigen organischen Körpern,[2] 5. von Metalloxyden, gelöst oder suspendirt in Eis,[3] 6. von gefrorenen Elektrolyten[4] bei und oberhalb der Temperatur der flüssigen Luft. Auch die Zahlen dieser Arbeiten zeigen deutlich die Richtigkeit von Abeggs Einwänden. Es ist zu verwundern, dass Dewar und Fleming den ausserordentlich sichtbaren Einfluss der Spannung nicht erkannt haben. So hat das mit 100 Volt gemessene Lithiumhydrat bei -200^0 $D = 3$, das mit 1,43 Volt gemessene Natriumhydrat dagegen 133 u. s. w. Ausserdem haben Verfasser keine Rücksicht darauf genommen, in welchem Zustande sich die untersuchten Substanzen befanden, ob fest oder flüssig. Wo Substanzen untersucht wurden, die elektrolytisch nicht leiten, hat, falls sie rein sind, die Spannung natürlich keinen Einfluss. An denen zeigt sich denn auch, dass in der Gegend des Schmelzpunktes der Temperaturkoeffizient der Dielektricitätskonstante, der bei allen festen Substanzen positiv zu sein scheint, umkehrt und negativ wird. Die Dielektricitätskonstante ist z. B. bei Amylalkohol zuerst 2—2,5, wächst dann stark, wahrscheinlich in Folge von allmählichem Schmelzen, bis 43 bei -133^0 [Berechnung nach Abeggs Formel (verg. S. 96): $D = c \cdot e^{-\frac{T}{190}}$ ergiebt 34,2], um dann wieder zu fallen.

In einer späteren Arbeit wenden sich dieselben Forscher gegen Abeggs Einwände in einer „Notiz über fernere Bestimmungen der Dielektricitätskonstanten organischer Körper und von Elektrolyten bei sehr tiefen Temperaturen“,[5] und suchen nachzuweisen, dass elektrische Polarisationskapazität nicht von Einfluss war, da erstens bei niederen Temperaturen auch Ladungen mit 100 Volt sehr grosse Dielektricitätskonstanten ergaben, zweitens indem sie ihren Elektrolyten während einer Gleichstromelektrolyse gefrieren lassen,

---

1) Proc. of the Roy. Soc. **61.** 316—330.
2) ib. **61.** 358—367.
3) ib. **61.** 368—380.
4) ib. **61.** 381—396.
5) ib. **62.** 250—266.

und also bei Anfang des Versuches schon eine Polarisation haben. Die Uebereinstimmung ihrer Zahlen illustrirt folgendes Beispiel:

Eis	$-70°$		$-50°$
aus gewöhnlicher Destillation H_2O	$D=109$	120 Intermittenzen	103
„ reinem H_2O	$= 42$		57
vielleicht mit etwas Alkohol verunreinigt	$= 50$		64
Dasselbe mit 250 Intermittenzen pro Sek.	$= 61$		3,6 (nach Nernst's Methode).

Abegg fand früher D für Eis bei $-80° = 3{,}9$, jedoch ein sehr schlechtes Minimum im Nernst'schen Apparat. Er vermuthet, dass die Verunreinigungen des Wassers im Eis leitende Kanäle von gesättigten Lösungen bilden, deren Einfluss durch Anwendung schneller Schwingungen verschwinde. So haben denn auch Messungen von Harms[1] nach der neuen Nernst'schen Methode (S. 29) ergeben, dass

$$D_{Eis} = 3{,}2 \pm 0{,}2 \text{ bei } -24° \text{ bis nahe } 0°$$

$D_{Kochsalzkryohydrat} = 3{,}8$ bei $80°$ (Dewar und Fleming erhalten dafür 156).

Weitere Bestimmungen mit grösseren Kondensatoren ergaben

$$D_{Eis} = 3{,}1 \pm 0{,}05 \text{ bei } -38°$$
$$\text{„} = 3{,}16 \pm 0{,}05 \text{ „ } -18°$$

Verfasser meint, dass dieser positive Temperaturkoeffizient durch flüssige Partieen mit $D > 80$ zu erklären sei.

Verschiedenes.

Dem Problem, aus anorganischen Substanzen mit Hülfe von Energiequellen, besonders mit Hilfe der elektrischen Entladungen, organische auf nutzbringende Weise herzustellen, ein Problem, dessen Lösung wohl volkswirthschaftlich und kulturell den grössten Umschwung hervorrufen würde, der bisher in der Geschichte der Chemie zu verzeichnen ist, scheint man nach und nach immer näher zu kommen. — Die Darstellung der dem Pflanzenwuchs unentbehrlichen Salpetersäure aus den Bestandtheilen der Atmosphäre durch elektrische Entladungen ist bereits seit längerem bekannt. Lord Rayleigh[2] hat in einer Untersuchung „Beobachtungen über die Oxyda-

1) Wied. Ann. **65.** 229—236 (1898).
2) Journ. of the Chem. Soc. **71.** 181—186.

tion von Stickstoff" die für dieselbe günstigsten Bedingungen zu erforschen gesucht. Es zeigte sich, dass es günstig ist, Tuben von möglichst grossem Inhalt zu wählen; ebenso hat der Druck einen günstigen Einfluss auf die Bildung von Salpetersäure. Der vom Verfasser angewendete Apparat besteht in einem birnenförmigen Glaskolben von etwa 50 Liter Inhalt. Durch den die unten liegende Oeffnung verschliessenden Stopfen gehen fünf Röhren, zwei für die Aufnahme der Zuleitungsdrähte, eine für Ein- und Nachfüllung des Gasgemisches (11 Theile Sauerstoff und 9 Theile Luft), zwei als Zu- und Abfluss einer die Glaswände bespülenden Alkalifontaine, die die gebildete Säure zu absorbiren hat. Die Entladungen werden von einem Transformator geliefert, der einen Primärstrom von 30 Volts (40 Ampère) auf 2000 Volt transformirt. Das Güteverhältniss des Transformators ist etwa $\frac{2}{3}$, sodass ca. 80 Watt zur Wirksamkeit gelangen. In einer Stunde wurden ca. 21 Liter Gas zur Vereinigung gebracht und vom Kali absorbirt (etwa 0,25 Liter per Wattstunde). Verfasser erhielt schliesslich auf diese Weise ziemlich stickstoffreines Argon.

Denselben Gegenstand behandelt F. v. Lepel[1]. In einer senkrechten Glasröhre von ca. 2—3 Liter Inhalt befinden sich in einer kugelartigen Erweiterung des unteren Endes die Elektroden übereinander, unten die tellerförmige Kathode, oben die spitzenförmige Anode. Ein schwacher Luftstrom durchstreicht den Raum, der durch einen Zerstäuber feucht gehalten wird. Die Feuchtigkeit kondensirt sich an den Wänden und Elektroden und tropft unten säurehaltig ab. — Die Ausbeute steigt mit der Grösse des Gefässes. Einfluss der Länge des Funkens erreicht ein Maximum bei etwa 14 mm, eine recht kräftige Aureole ist wesentlich, also nicht zu grosse Funkenlänge bei starkem Primärstrom. Da die Aureole das gebildete Stickstoffoxyd wieder zerstört, so muss es entweder immer hinweggeführt werden, oder die Funken müssen nur kurze Zeit einwirken. Die Menge des zugeführten Sauerstoffs muss möglichst gross sein; Sauerstoffüberträger als Zerstäubungsflüssigkeit wirken günstig. Ozonirte Luft dagegen ist wenig günstig. Als Kathoden haben sich Teller aus Retortenkohle oder Zinn, als Anoden Kupfer am besten bewährt.

Die chemische Wirkung elektrischer Schwingungen untersuchte A. de Hemptinne[2]. Die Reaktions- resp. Zerfallgeschwindig-

1) Berl. Ber. **30.** 1027—1030.

2) Zeitschr. phys. Chem. **22.** 358—372 und **23.** 483—492.

keiten von Gasen in einem Felde elektrischer Schwingungen, welches von einer der Lecher'schen resp. Teslaschen ähnlichen Anordnung geliefert wurde, wurde in Bezug auf ihre Abhängigkeit von Druck und der Wellenlänge der Schwingungen gemessen. Die Zersetzungsgeschwindigkeit vermindert sich mit dem Druck, natürlich auch mit dem Fortschreiten der Reaktion, weil die Reaktionen nur bis zu einem bestimmten Punkt stattfinden. Ebenso ändert sich die Grenze des Zerfalls mit dem Druck. Die Abhängigkeit von der Wellenlänge ist bei verschiedenen Gasen verschieden. So ist z. B. Allylalkohol wenig empfindlich gegen Aenderung derselben, wohl aber Aceton. Im übrigen muss auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Ueber chemische Synthesen mittels dunkler elektrischer Entladung lautet eine Arbeit von S. M. Losanitsch und M. Z. Jovitschitsch.[1] Elektrosynthesen mittels dunkler Entladungen sind schon von Berthelot beobachtet worden. Interessant ist, dass die elektrische Energie hier oft der Wärme entgegen zu wirken scheint, indem sie die durch Wärme zerlegbaren Verbindungen entstehen lässt. — Der qualitative Nachweis von Reaktionen wurde geliefert, indem das zur Reaktion benutzte Gefäss (Ozonisator von Berthelot) durch eine Glasröhre mit einem Quecksilber- oder Wassergefäss in Verbindung gebracht und das Steigen der Flüssigkeit im Rohre beobachtet wurde.

1. Kohlenoxyd und Wasser ergaben Ameisensäure: $CO + H_2O = HCOOH$. Die Ameisensäure wurde durch Reduktion einer ammoniakalischen Silberlösung nachgewiesen, nachdem das etwa vorhandene Kohlenoxyd durch Kochen entfernt war. 2. Kohlensäure und Wasser:

$$CO_2 + H_2O = HCOOH + O$$
$$O + H_2O = H_2O_2.$$

Die Ameisensäure wie oben, das H_2O_2 durch Zinkjodidstärkelösung nachgewiesen. Dieser Fall ist interessant wegen der Analogie der Pflanzenathmung. 3. Kohlenoxyd und Wasserstoff (gleiche Volumina) ergaben zunächst Formaldehyd $CO + H_2O = CH_2O$, welches dann sich polymerisirte (wahrscheinlich zu Glycolaldehyd). 4. Kohlensäure und Wasserstoff zu gleichem Volumen gaben Ameisensäure $CO_2 + H_2 = HCOOH$. 5. Kohlenoxyd und Methan verminderten ihr Volumen sehr schnell. Zunächst bildete sich Acetaldehyd $CO + CH_4 = CH_3CHO$, das sich zu Aldol kondensirt, welches seinerseits wieder eine Polymerisation erleidet

$2\,CH_3CHO = CH_3CHOH \cdot CH_2CHO$ wird $(CH_3 \cdot CH \cdot OH \cdot CH_2CHO)_n$.

1) Berl. Ber. **30**. 135—139.

Aus einem reinen Aldehyd entstand dieselbe ölartige, Silberlösung reduzirende Flüssigkeit. Diese Methode scheint ein allgemeines Verfahren zur Darstellung von Aldehyden zu bilden, ebenso gewinnt man hiermit ihre Kondensationsprodukte und ihre Polymeren. 6. Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff bildeten Schwefel. Wahrscheinlich verläuft die Reaktion nach der Formel:

$$CO + H_2S = CH_2O + S,$$
$$CH_2O + H_2S = CH_2S + H_2O;$$

also Aldehyd mit H_2S giebt Thioformaldehyd. 7. Kohlenoxyd und Salzsäure erleiden eine Volumverminderung. Wahrscheinlich entsteht Formylchlorid (?). 8. Kohlenoxyd und Ammoniak. Formamid nach der Formel $CO + NH_3 = CHONH_2$. 9. Schwefelkohlenstoff und Wasserstoff ergaben das Monosulfid des Kohlenstoffs $CS_2 + H_2 = CS + H_2S$, welches sich als fester Körper im Ozonisator abschied; der Schwefelwasserstoff wurde am Geruch erkannt. 10. Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxyd verbinden sich ohne Volumveränderung. Das Innere des Gl. bedeckt sich mit Kohlenstoffmonosulfid, das Gas riecht nach Kohlenoxysulfid $CS_2 + CO = COS + CS$. 11. Stickstoff und Wasser ergaben, wie Berthelot schon 1878 gefunden, Ammoniumnitrit $N_2 + 2H_2O = NH_4NO_2$ (Pflanzenernährung!). 12. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe polymerisiren sich. — Verfasser weisen mit Recht auf das grosse Interesse hin, das der weitere Ausbau dieser synthetischen Methode für die Pflanzenphysiologie haben würde.

In einer zweiten Arbeit „Ueber die Synthese organischer Substanzen durch dunkle elektrische Entladung“ [1] macht A. de Hemptinne auf die Wirkung der Form des zur Synthese benutzten Berthelot'schen Apparates aufmerksam, und kommt zum Resultat, dass Apparate mit geringerer Wandentfernung (2—3 mm), wie Losanitsch und Jovitschitsch (s. o.) sie benutzten, im Allgemeinen günstigere Resultate liefern, als solche mit 7 mm Wandentfernung. Daraus erklärt Verfasser auch die Abweichungen der Resultate verschiedener Forscher. Bei der Einwirkung auf Kohlenoxyd und Wasserdampf erhielt z. B. Mayenne und auch Verfasser mit dem weiteren Apparat grösstentheils Kohlensäure und etwas Ameisensäure, während gemäss den Beobachtungen von Losanitsch und Jovitschitsch im engeren Apparat meist Ameisensäure entsteht, nebenbei noch Aldehyd und sein Polymer, vermuthlich unter dem Einfluss des durch Zersetzung des Dampfes entstandenen

1) Bull. Acad. roy. Belg. (3) **34.** 269—277.

Wasserstoffs auf das Kohlenoxyd. Kohlenoxyd und Wasserstoff geben im gleichen Volum gemischt Formaldehyd und Polymere nach der Formel $CO + H_2 = CH_2O$ (L. und. J. und Verfasser in beiden Apparaten), während Thenard, Brodie und Berthelot Kohlensäure, Acetylen, Ameisensäure und eine feste Verbindung $(C_4H_4O_8)_{11}$ fanden. Kohlenoxyd und Methan ergaben, am besten in dem engeren Apparat, aldehydartige Substanzen. Kohlenoxyd und Aethan liefern mit Anwendung einer Kältemischung Aceton ($CO + C_2H_6 = C_3H_6O$) und Aldehyd. Aethylalkohol und Sauerstoff verbinden sich zu Essigsäure, die sich in dem unteren, gekühlten Theil des Apparates in festem Zustande ansammelt, und sich so der Wiederzersetzung entzieht. Ueberhaupt macht Verfasser auf die Nützlichkeit einer Kühlung bei manchen Synthesen aufmerksam.

W. G. Mixter[1] („Ueber Elektrosynthese") setzte explosive Gasgemische in Röhren, die zur Messung der Volumveränderung mit Eudiometern verbunden waren, dem Einfluss eben sichtbarer Entladungen eines Induktoriums aus, und zwar unter verschiedenen Drucken. Zunächst fand er, dass durch noch am Tage sichtbare Funken ein Gemisch von $2H_2$ und $1O_2$ nicht explodirte bei einem Druck von 235 mm Hg. Es fand eine langsame Vereinigung statt, jedoch keine Ozonbildung, wie von anderen Beobachtern gefunden wurde (Hautefeuille und Chappius, sowie Berthelot). — Bei den Versuchen mit anderen Gasen wurden zwei Röhren zugleich eingeschaltet, deren eine mit dem betreffenden Gasgemisch, die andere mit Knallgas gefüllt war, um einen Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten zu ermöglichen. Kontrollversuche (Füllung beider Eudiometerrohre mit Knallgas) ergaben Uebereinstimmung bis auf ca. 6 %. Auf gleichen Druck in beiden Rohren wurde geachtet, da die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Drucke sehr steigt (vergl. S. 113 erster Absatz). Setzt man die Reaktionsgeschwindigkeit für Knallgas = 100, so findet sich:

Gasgemische	Produkt	Geschw.
2 Vol. $H + 1$ Vol. O	H_2O	100
2 „ $CO + 1$ Vol. O	CO_2	113
1 „ $CH_4 + 2$ „ O	$CO_2 + 2H_2O$	149
5,2 ccm $C_2H_4 + 19{,}1$ ccm O	$CO_2 + H_2O + CH_3COOH$	300
4,8 „ $C_2H_2 + 15{,}7$ „ O	$CO_2 + H_2O$	320
5 „ $C_2H_6 + 18{,}8$ „ O	$CO_2 + H_2O$	150

Man sieht, dass die ungesättigten Kohlenwasserstoffe weit schneller reagieren als die gesättigten (was zu erwarten war). Verfasser meint,

1) Am. Journ. of. science (4) **4**. 51—62.

dass die Verbrennungswärme nicht von Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit sein kann, sondern durch Strahlung verloren geht, da nur 1 cbmm in einer Sekunde zur Verbrennung gelangt (der 3000. Theil der vorhandenen Gasmenge); ebenso kann Ozon nicht die Verbrennung verursachen, da es gegen H, CO und CH_4 indifferent ist, und eine Zerlegung z. B. nach der Formel $2\,CH_4 = C_2H_2 + H_6$ liess sich nicht beobachten. Daraus schliesst Verfasser, dass die Bildung von Kohlensäure und Wasser nicht auf Vereinigung primär entstandener Ionen beruhen kann, sondern dass die Elektricität die Moleküle chemisch aktiv macht, ähnlich wie Licht und Wärme bei Temperaturen, bei denen keine Dissociation mehr stattfindet.

Berthelot untersuchte die Einwirkung des Stickstoff, Argon und Helium auf andere, vornehmlich organische Substanzen unter dem Einfluss elektrischer Effluvien[1] (dunkle Entladungen). Er fand: Hg reagirt nicht mit den drei Substanzen. Benzol absorbirt Stickstoff, Argon und Helium, letztere beiden bilden eine haltbare Verbindung unter prächtigen Lichterscheinungen. Schwefelkohlenstoff bildet mit A und He dem Sulfocyanid ähnliche Verbindungen. — Als Grenzwerth der Absorption des Stickstoffs vom Benzol ergab sich als Sättigungsverhältniss $3\,C_6H_6 : N_2$ vom Schwefelkohlenstoff $3\,CS_2 : N_2$ vom Thiophen $4\,C_4H_4S : N_2$. Mit Benzol entsteht ein Produkt, dessen Zusammensetzung die des Diphenylphenylendiamid ist. Die mit CS_2 erhaltene Verbindung gab beim Erhitzen nur einen Theil des N ab und ist beständiger als die analogen Verbindungen von Argon und Helium.

Die Rolle, die die Röntgenstrahlen in der Chemie spielen, ist nach A. v. Hemptinne[2] ausserordentlich klein; alle von ihm untersuchten chemischen Vorgänge wurden durch die Strahlen nicht beeinflusst, so dass „die Röntgenstrahlen nicht berufen zu sein scheinen in der chemischen Dynamik eine grosse Rolle zu spielen".

1895 ist durch E. Goldstein die merkwürdige Thatsache entdeckt worden, dass durch Belichtung mit Kathodenstrahlen die Halogensalze lebhafte Farben annehmen. Die Erscheinung ist von ihm näher untersucht und in einer Arbeit „Ueber die durch Kathodenstrahlen hervorgerufenen Färbungen einiger Salze"[3] beschrieben worden. Chlorkalium nahm unter dem Einfluss direkt auftreffender Kathodenstrahlen eine blauviolette, Chlornatrium eine

1) Compt. rend. **124.** 113—119, 528—532.
2) Zeitschr. phys. Chemie **21.** 493—496.
3) Wied. Ann. **60.** 491—499.

braungelbe Farbe an, die Färbung des Bromkaliums glich derjenigen des Kupfervitriols, die des Jodkalium dem Eisenvitriol. Bei Belichtung mit Sonnenlicht verschwindet die Färbung sofort und zwar durch die im Spektrum sichtbaren Strahlen, bei zerstreutem Licht nach einigen Stunden, während im Dunkeln die Färbung sich mehrere Monate hält. Wärme begünstigt die Wirkung der Lichtstrahlen. Verfasser hält die Färbung für einen physikalischen Vorgang, entgegen der Ansicht von Wiedemann und Schmidt, die sie durch Bildung von Subhaloiden erklären.

Zur Entscheidung dieser Frage stellt R. Abegg[1] („Ueber die Veränderung von Salzen durch Kathodenstrahlen") in Röhren beigezeichneter Form Versuche an.

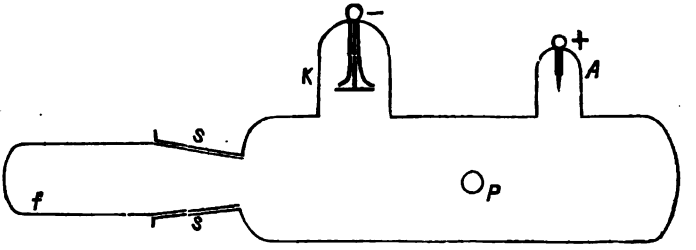


Fig. 29.
S Schliffstück, *f* Einsatzstück, *K* Kathode, *A* Anode, *P* zur Pumpe führende Rohrmündung.

Dieselben wurden mittels Patentschlauch mit einer Quecksilberpumpe verbunden, und wenn der Schlauch an den Glasrohren und das Einsatzstück *f* im Schliff *s* mit Marineleim gedichtet werden, so kann man trotz der Schlauchverbindung die höchsten Vacua erreichen, in denen mit Hilfe eines Induktoriums von 70 mm Funkenlänge intensive Kathodenstrahlen erzeugt werden. — Die Versuche deuten darauf, dass die Färbung eine rein physikalische Erscheinung ist, da weder Gasentwicklung eintritt, noch die Lösungen der gefärbten Salze alkalisch reagiren, noch auch die Färbung durch längere Einwirkung von Chlor merklich zurückgeht. Im Rohr selbst lässt sich überdies durch die Hitzewirkung sehr intensiver Kathodenstrahlen das gefärbte Salz stets in weisses zurückverwandeln und dieses nach dem Abkühlen durch kurze neue Bestrahlung wieder in die gefärbte Modifikation überführen, was bei Verlust von Halogen natürlich nicht denkbar wäre. Zum Schluss vergleicht Verf. die Wirkung des Lichts und der Kathodenstrahlen.

1) Zeitschr. f. Elektroch. 4. 118—120.

Licht verändert und Kathodenstrahlen verändern:
Chlorsilber, Bromsilber, Calomel;
Licht verändert nicht, Kathodenstrahlen verändern
die Alkalihaloide;
Licht verändert, Kathodenstrahlen verändern nicht:
Cuprochlorid;
Licht verändert nicht und Kathodenstrahlen verändern nicht:
Cuprichlorid, Kaliumsulfat.

Ueber eine galvanometrische Titrirmethode berichtet E. Salomon.[1] In eine aus Ag | KCl | Ag bestehende Zelle, deren Strom beobachtet wird und deren Chlorgehalt bekannt ist, wird aus einer Bürette das zu untersuchende Silbersalz hinzugetropft. Bei den ersten Tropfen entsteht ein kleiner Strom wegen der Löslichkeit des AgCl, das mit dem Zusatz allmählich steigt, da durch das Verschwinden der Chlorionen die Löslichkeit des AgCl sich erhöht. In dem Augenblick, wo eine Spur zu viel $AgNO_3$ zugesetzt ist, erhöht sich der Strom ansserordentlich, und kann mit Hülfe eines Relaiskontaktes einen Sekundärstrom mit einem Läutewerk schliessen, was das Ende der Titration anzeigt.

Eine Anwendung des Elektrometers als Indikator beim Titriren von Säuren und Basen beschreibt Wilhelm Böttger.[2] Die Kette H-Elektrode | Säure-Neutralsalz-Säure | H-Elektrode ist stromlos bei gleicher Konzentration der H-Ionen in den beiden Säurelösungen. Vermindert man die Konzentration der H-Ionen in der einen Lösung durch Zusatz von Base, so bildet sich eine Potentialdifferenz aus, die um so grösser sein wird, je grösser der Unterschied der osmotischen Drucke der H-Ionen in den beiden Lösungen ist. Beim Ausfällen der letzten H-Ionen, d. h. bei dem Punkt der Neutralisation, wird ein rapides Ansteigen der elektromotorischen Kraft eintreten. Was die praktische Verwendbarkeit der Methode anbetrifft, so ist sie den gebräuchlichen Indikatormethoden wohl nur in den Fällen überlegen, wo es sich um gefärbte Lösungen handelt. Bezüglich der Genauigkeit kommt das elektrometrische Verfahren etwa den übrigen Titrirmethoden gleich, steht ihnen jedoch an Einfachheit der Handhabung nach.

Dem theoretischen Theil dieses Jahrbuches seien noch einige Arbeiten hinzugefügt, die zwar die Elektrochemie nicht direkt berühren, jedoch theilweise von so grossem Interesse sind, dass sie erwähnt werden müssen.

1) Zeitschr. f. Elektroch. **4.** 71—73.
2) Zeitschr. f. phys. Chem. **24.** 253—301.

Ueber den Uebergang der Kohle aus dem nichtleitenden in den leitenden Zustand berichtet G. Brion.[1] Aus der Leuchtgas- und Glühlampenfabrikation ist bekannt, dass alle verkohlten Substanzen leitend werden, wenn sie unter Luftabschluss einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt werden. Der Schluss liegt nahe, anzunehmen, dass bei hohen Temperaturen die Kohle aus dem amorphen in den graphitartigen Zustand übergeht. Die Untersuchung der Bedingungen, unter denen dieser Wechsel eintritt, ist Aufgabe des Verf. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind kurz folgende. Die Leitfähigkeit der Kohle tritt erst nach starker Rothgluht ein, doch bei einer bestimmten Temperatur ausserordentlich schnell, und zwar unabhängig von der Dauer der Erhitzung. Doch scheint der leitende Zustand labil zu sein, da nach Erkalten allmählich während mehrerer Stunden die Kohle wieder ihren alten Widerstand annimmt, wenn sie nicht genügend hoch erhitzt war. Die übrig bleibende Leitfähigkeit ist um so geringer, je niedriger die Temperatur der Erhitzung war.

E. Wiedemann u. G. C. Schmidt[2] suchen die Frage, ob die elektrische Leitung verdünnter Gase eine elektrolytische ist, dadurch zu entscheiden, dass sie die Mengen der durch elektrische Entladungen entstandenen Produkte vom Gesichtspunkt des Faraday'schen Gesetzes aus betrachten. Als Stromquelle diente eine Akkumulatoren-Batterie von 1000 Elementen, „da durch die grossen auf einmal bewegten Elektricitätsmengen eines Induktoriums fast alle Gase zersetzt werden," die Toepler'schen Influenzmaschinen zu kleine Stromstärken geben. — Es wurden Versuche mit Chlorwasserstoff und Haloidquecksilbergasen gemacht. Das gebildete Halogen wurde im ersten Falle durch Quecksilberdämpfe, im zweiten durch glühende Silberspiralen aufgefangen, welche auf dem Wege der Gase zur Luftpumpe sich befanden. Ein Silbervoltameter wurde eingeschaltet. Es zeigte sich, dass ausserordentlich viel weniger Chlor entwickelt war als dem Faraday'schen Gesetz entsprach, bei $HgCl_2$, $HgBr_2$ und HgJ_2 höchstens 6% der geforderten Menge. Verf. schliessen daraus, dass man die Hypothese von der elektrolytischen Leitung der Gase fallen lassen muss, zumal die elektrische Leitung der einatomigen Gase unter allen charakteristischen Erscheinungen der Gasentladung, deren Zerlegung man annehmen müsste, und einige andere Erscheinungen auch dagegen sprechen.

---

1) Wied. Ann. **59.** 715—734.
2) Wied. Ann. **61.** 737—747.

Den elektrischen Widerstand von elektrolytischem Wismuth bei niedrigen Temperaturen und unter Wirkung eines magnetischen Feldes bestimmten J. Dewar und J. A. Fleming.[1] Bekanntlich verändert Wismuth unter Einwirkung eines magnetischen Feldes seinen Widerstand merklich, und zwar wird derselbe grösser, je stärker das Feld ist. Auf diese Eigenschaft des Wismuth ist die von Lonard angegebene Hartmann und Braun'sche Spirale zur Messung von Feldstärken basirt. Verfasser haben nun untersucht, ob die Einwirkung bei niederen Temperaturen ebenfalls stattfindet. Ein aus reinem, elektrolytischem Wismuth hergestellter, ca. 0,5 mm dicker Draht wurde an Kupferdrähte gelöthet und sein Widerstand in Magnetfeldern verschiedener Stärke und bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die Feldstärken wurden durch Bewegung eines Drahtringes von bekannten Dimensionen gemessen, der an ein geaichtes ballistisches Galvanometer angeschlossen war. Die tiefste Temperatur (— 203 °) wurde durch flüssige Luft, welche unter 25 mm Druck zum Sieden gebracht wurde, hergestellt. Es wurde peinlich darauf geachtet, dass keine Thermoströme auftraten, indem die beiden Löthstellen Wismuth/Kupfer auf gleicher Temperatur erhalten wurden.

Temperatur °C.	Widerstand (gr-cm-sec-Einheiten)				
	Ohne magnetische Einwirkung	Feldsstärke (gr-cm-sec-Einheiten)			
		2450	5500	14200	21800
+ 19	116 200	123 500	132 000	187 000	257 000
— 79	78 300	105 000	158 000	284 000	—
— 185	41 000	186 000	419 000	1 740 000	6 190 000
— 203	34 300	283 500	—	—	—

Die Tabelle zeigt, dass die Einwirkung des Magnetfeldes der Wirkung der Abkühlung entgegengesetzt ist. Während der Widerstand ohne magnetisches Feld geradlinig mit der Temperatur abnimmt, so giebt er bei Anwendung eines magnetischen Feldes Kurven (Temperatur Abscisse, Widerstand Ordinate), die ein Minimum zeigen, wie an der Reihe für 2450 Einheiten zu sehen ist. Bemerkenswerth ist, dass die Einwirkung der Feldstärke desto grösser, je niedriger die Temperatur ist, und zwar derart, dass das Wismuth beim absoluten Nullpunkt bei Anwendung sehr grosser Feldstärken ein Isolator zu werden scheint, während der Widerstand doch, wie bei allen

1) Proc. of the Roy. Soc. **60.** 425—432.

Metallen, ohne Einwirkung eines magnetischen Feldes beim absoluten Nullpunkt verschwindet. — Wismuth scheint hier, ebenso wie in Bezug auf das Hall'sche Phänomen eine exceptionelle Stellung einzunehmen, da Versuche gleicher Art mit Zink, Eisen und Nickel nur eine sehr geringe Einwirkung des magnetischen Feldes erkennen liessen. Verunreinigungen des Metalls stören den Effekt sehr.

Last not least mag die wichtige Arbeit von C. Liebenow: „Ueber den elektrischen Widerstand der Metalle",[1] „Die Berechnung des elektrischen Widerstandes der Legierungen und deren Anwendung zur Auffindung zusammengesetzter Metalle"[2] eingehend besprochen werden, die ausserdem als Büchlein unter dem ersteren Titel erschienen ist.[3] Denkt man sich unter der Voraussetzung, dass die kleinsten Theile einer Legierung selbstständige nebeneinanderlagernde Theilchen der komponirenden Metalle sind, einen unendlich dünnen Cylinder aus der Legierung herausgeschnitten, gegen dessen Querschnitt die Dimensionen eines Moleküls gross erscheinen, so kann man diesen Faden, der aus abwechselnden Molekültheilchen der beiden Metalle besteht, als eine Thermosäule auffassen, in der bei Stromdurchgang der Peltiereffect auftreten muss. Dieser muss der primären E. M. K. entgegenwirken und so eine scheinbare Erhöhung des Widerstandes hervorrufen, wodurch qualitativ erklärt ist, dass der Widerstand von Legirungen kleiner ist, als sich aus dem der Komponente berechnet. Nun entwickelt der Strom in den geraden Löthstellen des Fadens ebensoviel Wärme, wie er in den ungeraden absorbirt, und es tritt ein stationärer Zustand ein, wenn in der Zeiteinheit ebensoviel Wärme von der wärmeren zur kalten Löthstelle durch Wärmeleitung übergeleitet wird, wie der Strom erzeugt. Diese thermoelektromotorische Gegenkraft lässt sich nun rechnerisch verfolgen und Verfasser hat für dieselbe die Gleichung

$$\pi = \frac{1}{\frac{a_1}{n} + \frac{a_2}{1-n}} \cdot \frac{l}{q} i$$

gefunden. Hierin bedeutet π die E. M. K., l Länge, q Querschnitt der Säule, i die Stromstärke, a_1 und a_2 sind Konstanten, die vom thermoelektrischen Verhalten der Metalle und ihrer inneren Wärmeleitfähigkeit abhängen, n und $1-n$ die Mengen

1) Zeitschr. f. Elektroch. **4.** 201—211, 217—227.
2) Elektrotech. Zeitschr. **19.** 28—31.
3) Verlag W. Knapp, Halle.

der mit einander legirten Metalle in Theilen des Gesammtvolumens. Der erste Bruch ist für jede Thermosäule eine ganz bestimmte Konstante, die im Ohmschen Gesetz $\pi = c\frac{l}{q}i$ als spezifischer Widerstand c auftritt. Da der stationäre Zustand sofort erreicht wird wegen der Kleinheit der Bestandtheile der Thermosäule, so ist der durch die Thermoelektricität bewirkte scheinbare Widerstand durch Messung nicht von dem eigentlichen Widerstand zu trennen, wohl aber rechnerisch (die Einzelheiten müssen in der Ztschr. f. Elektroch. nachgesehen werden), und wir erhalten so den ganzen Widerstand durch die Gleichung

$$R = \frac{1}{\frac{n}{r_1} + \frac{1-n}{r_2}} + \frac{1}{\frac{a_1}{n} + \frac{a_2}{1-n}}.$$

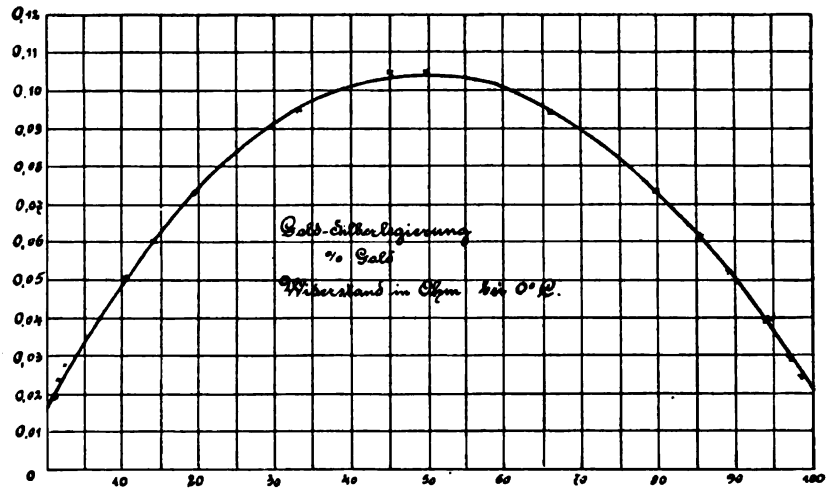


Fig. 30.

Der erste Bruch trägt dem gewöhnlichen Widerstand Rechnung und ist aus den Widerständen r_1 und r_2 der Komponente einfach zu berechnen. Um die Gleichung zu prüfen, wurden aus zwei Versuchen von Mathiessen an Goldsilberlegirungen die Konstanten a_1 und a_2 berechnet und hiernach die Kurven in Fig. 30 gezeichnet. Die Gleichung erhält hier die Form

$$Ro = \frac{1}{\frac{\%\,\mathrm{Au}}{2{,}1436} + \frac{\%\,\mathrm{Ag}}{1{,}5623}} + \frac{1}{\frac{270}{\%\,\mathrm{Au}} + \frac{309}{\%\,\mathrm{Ag}}}.$$

Die Uebereinstimmung der Kurve mit den durch Punkte markirten Beobachtungen Mathiessens ist eine vorzügliche. Für die Goldkupferlegirungen sind die Konstanten a_1 und a_2 bezw. 390 und 195, doch ist die Uebereinstimmung hier nicht so gut wie in dem ersten Falle.

Noch markanter als die Veränderung des Widerstandes ist diejenige des Temperaturkoeffizienten durch Legirung. Während derselbe bei den reinen Metallen übereinstimmend nahe 0,004 ist, verschwindet er bei den Legirungen mehr oder weniger, wird sogar in manchen Fällen negativ. Für angenäherte Rechnung ergiebt sich

$R(1 + \gamma t) = A(1 + \alpha t) + B$

wo γ der Temperaturkoeffizient der Legirung, $\alpha = 0{,}004$ ist, und der Temperaturkoefficient des zweiten Gliedes vernachlässigt wird. Letzteres kann im allgemeinen ohne allzugrosse Fehler geschehen, abgesehen von Kupfer, wo der Temperaturkoeffizient der inneren Wärmeleitung einen recht grossen Betrag hat. Wir können also $\gamma = \frac{A}{R}\alpha$ setzen.

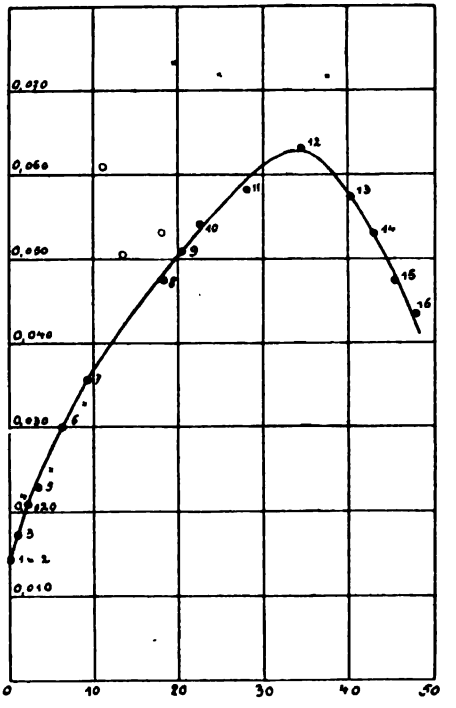


Fig. 31.

Bilden zwei Metalle Metallverbindungen, so muss die Kurve Zusammensetzung-Widerstand zwischen je einem reinen Metall und dieser Verbindung ein Maximum haben, da man die Mischungen als Legirung zwischen dieser Verbindung und den reinen Metallen ansehen kann. An dem Punkte der Verbindung muss also die für die ganze Mischungsreihe aufgenommene Kurve eine Spitze nach unten zeigen. Thatsächlich findet sich eine Beobachtungsreihe von Haas[1]), in der die Metallverbindung CuZn mit 50,6 % Zn sich unzweideutig zeigt. Obgleich die Reihe nicht bis zu dem Punkt durchgeführt ist, da die Legirungen zu spröde zum Drähteziehen wur-

1) Wied. Ann. **52.** 673 (1894).

den, zeigt sich doch an der Kurve (Fig. 31) die von der Theorie geforderte Tendenz eine Spitze zu bilden. Bei etwa 30 % befindet sich ein Maximum, darauf fällt die Kurve steil bis 50 % ab. Da der Widerstand der Legirung bei 50 % weit unter demjenigen des reinen Zinks liegt, ausserdem ein kleiner Zusatz von Cu zum Zn natürlich dessen Widerstand erhöht, muss die Kurve ganz unbedingt mindestens noch ein Maximum haben. Ebenso muss die Kurve des Temperaturkoeffizienten an der Stelle der reinen Metallverbindung ein Maximum aufweisen, wie Fig. 32 zeigt, wo bei 47 % Zn der Temperaturkoeffizient schon fast den Werth der reinen Metalle, 0,004 angenommen hat.

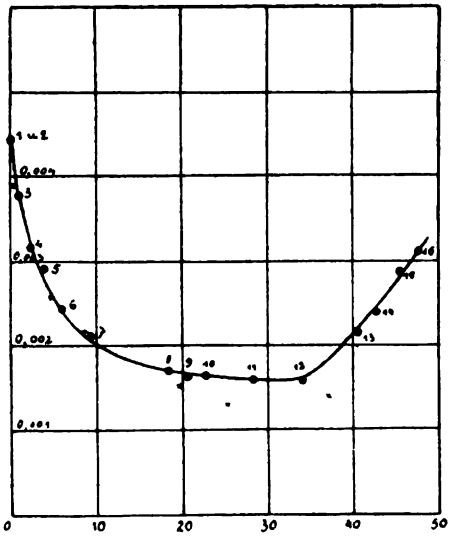


Fig. 32.

Es dürfte nun eine sehr interessante Aufgabe sein, eine Mischungsreihe von zwei Metallen ausfindig zu machen, die eine Metallverbindung aufweist, und sich gleichzeitig in allen Zusammensetzungsverhältnissen in Bezug auf ihren Widerstand messen lässt, um die Liebenow'sche Theorie, der durch diesen einen Fall eine so grosse Wahrscheinlichkeit gegeben ist, zu einem Gesetz zu erheben. — Auf die Einzelheiten dieser wichtigen Arbeit kann hier leider nicht eingegangen werden, doch soll nicht unterlassen werden, die Lektüre derselben dringendst zu empfehlen.

Elektroanalyse.

(Bearbeitet von F. W. Küster in Breslau.)

Von im Berichtsjahre erschienenen Büchern, welche die Elektroanalyse zum Gegenstand haben, ist besonders hervorzuheben „Theorie und Praxis der analytischen Elektrolyse der Metalle“ von B. Neumann (Halle, bei W. Knapp, VIII und 224 Seiten mit 65 Abbildungen. Preis 7 Mark).

Während ein von demselben Verfasser im verflossenen Jahre veröffentlichtes Werkchen „Die Elektrolyse als Hilfsmittel in der analytischen Chemie“ (Halle, bei W. Knapp, 41 Seiten, Preis 2 Mark) wesentlich die Aufgabe verfolgte, kritisch zu prüfen, in welchen Fällen die quantitative Analyse durch Elektrolyse in der Praxis mit wirklichem Vortheil anzuwenden ist, soll das vorliegende Werk ein vollständiges Lehr- und Handbuch der Elektroanalyse sein. Es zerfällt dementsprechend in drei Hauptabschnitte: I. Theorie der Elektrolyse S. 4 bis 33; II. Erzeugung, Messung, Regulirung des Stromes S. 34 bis 95; III. Ausführung der Elektrolyse, und zwar A. Allgemeines S. 96 bis 105; B. Abscheidung der Metalle aus Lösungen reiner Salze S. 105 bis 160; C. Trennung der Metalle S. 160 bis 199 und D. Angewandte Beispiele S. 200 bis 216.

Der Verfasser ist bemüht gewesen, seinen Gegenstand ganz im Lichte moderner Anschauungen darzustellen, und hierdurch unterscheidet sich das Buch vortheilhaft von früheren, welche denselben Gegenstand behandeln. Fast alle bisher erschienenen Werke aus dem Gebiete der analytischen Chemie sind wesentlich Koch- und Receptenbücher, indem sie wohl angeben, wie man zu verfahren hat, um ein analytisches Ziel mit Sicherheit zu erreichen, aber nach dem Warum sucht man in den Vorschriften vergebens. Es ist klar, dass derartige Lehrbücher bei dem Lernenden niemals Interesse an ihrem Inhalte erwecken können, und doch ist das Interesse an einem Gegenstande die wesentliche Vorbedingung für eine wirklich erfolgreiche Beschäftigung mit demselben. Nur derjenige Analytiker, welcher sich bei allen seinen Operationen immer über das Warum vollständig im Klaren ist, wird all die zahllosen Schwierigkeiten planmässig zu überwinden wissen, welche die Praxis bietet, und welche auch in dem ausführlichsten Receptenbuche nicht alle behandelt sein können.

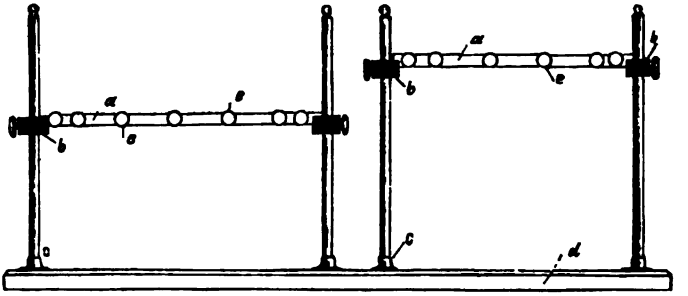
Den hier skizzirten Anforderungen ist nun das vorliegende Buch verhältnissmässig weitgehend gerecht geworden, aber auch der rein praktische Theil desselben verdient volles Lob. Es ist ein augenfälliger Vortheil, dass der Verfasser seine Studien nicht nur in lediglich dem Unterrichte und der wissenschaftlichen Forschung gewidmeten Laboratorien gemacht hat, sondern dass er auch im Grossbetriebe der Technik thätig war, und so die Bedürfnisse der Praxis aus eigener Anschauung kennen gelernt hat.

An der Tabelle auf Seite 14 ist Verschiedenes auszusetzen. Einmal ist es schwer zu verstehen, wie der Verfasser bei seinem sonstigen wissenschaftlichen Standpunkte und als Schüler Ostwald's die

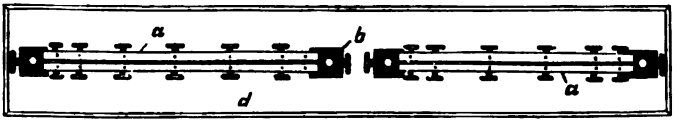
Atomgewichte noch auf Wasserstoff als Einheit beziehen kann, weiter aber muss es als bedauerliche Nachlässigkeit bezeichnet werden, dass für Sauerstoff immer noch der seit Jahren unhaltbare Werth 15,96 benutzt wird.[1] Wozu sind die zahlreichen, z. Th. geradezu klassischen Untersuchungen über das Verhältniss Wasserstoff zu Sauerstoff denn eigentlich ausgeführt worden, wenn ihre Resultate doch nie beachtet werden?

Nach dem Urtheile des Referenten ist das vorliegende Buch das beste der bislang über Elektroanalyse erschienenen; er kann deshalb dasselbe allen Interessenten warm empfehlen.

Seiten-Ansicht.



Ansicht von oben.



Ein erprobtes Stativ für Elektroanalyse ist von J. W. Evans[2] beschrieben worden. Die beistehende Zeichnung zeigt das von dem Verfasser als sehr praktisch empfohlene Gestell, dessen Construction leicht zu verstehen ist. Die Stäbe *a*, die Säulen *c* und die Schrauben *e* sind aus Aluminium angefertigt, die isolirenden Blöcke *b* halten die Stäbe *a* in einem Abstande von 1 mm voneinander. Kathoden und Anoden können so in jeder beliebigen Entfernung einander gegenübergestellt werden. Das Stativ wird von den Laboratoriumdünsten nicht angegriffen.

Eine sehr elegante Methode, Salpetersäure quantitativ durch Elektrolyse zu bestimmen, ist von K. Ulsch[3] angegeben worden. Als Zersetzungszelle benutzt der Autor ein Reagensrohr von 2 cm Weite und 17 cm Länge und als Anode einen Platindraht

1) Vergl. „Jahrbuch der Chemie“ V, S. 12.
2) Engineering and Mining Journ. **61.** 729.
3) Zeitschr. f. Elektrochem. **3.** 546 f.

von 1 mm Dicke und 20 cm Länge, der in der Achse des Reagensrohres befestigt wird (durch einen Kork). Als Kathode dient ein Kupferdraht von 200 cm Länge und 1,4 mm Dicke, der in etwa 40 dicht aneinander liegenden Windungen um eine Glasröhre von 15 cm Durchmesser gelegt wird. Die Oberfläche dieser Kathode von etwa 0,85 qdm wird dadurch besonders wirksam gemacht, dass das Metall vor jeder Benutzung in der Bunsenflamme zum schwachen Glühen erhitzt und dann rasch in Wasser abgeschreckt wird. Die Substanz, deren Gehalt an Salpetersäure bestimmt werden soll, kommt mit 50 ccm *n*-Schwefelsäure in einen 100 ccm-Kolben, worauf auf 100 ccm aufgefüllt wird. Wird nun (ohne Kühlung) mit 1,25 Amp. (N.-D. = 1,47) elektrolysirt, so ist die vorhandene Salpetersäure bald quantitativ in Ammoniak verwandelt, deren Menge durch Titration der unverbraucht gebliebenen Schwefelsäuremenge ermittelt wird. Die Beleganalysen, für welche 0,1 bis 0,4 g Salpeter verwendet wurde, zeigen eine ganz vorzügliche Uebereinstimmung der gefundenen und der berechneten Zahlen. Leider wirken viele Substanzen störend, z. B. die so häufigen Chloride durch Chlorentwicklung.

Ueber einen sehr eleganten Nachweis des Phosphors in unlöslichen Substanzen durch Sterelektrolyse berichtete Mayençon.[1] Das Verfahren eignet sich für Phosphide und unlösliche Phosphate und beruht auf dem Auftreten von Phosphorsäure an der Anode beim Stromdurchgang. Als Anode dient ein Blech von Platin, Zink oder Silber. Ein Theil der zerkleinerten Substanz wird auf die mit einem Stückchen Filtrirpapier bedeckte Anode gebracht und das Ganze mit einigen Tropfen Wasser, oder Kaliumnitratlösung, oder Chlorammoniumlösung befeuchtet. Dann schliesst man während einiger Sekunden den Strom durch Berührung der Substanz mit der Kathode, hebt das Filtrirpapier mit der Substanz von der Anode ab und prüft die auf der letzteren bleibende Flüssigkeit entweder direct, wenn die Anode aus Platin bestand, oder bei Benutzung einer Zink- oder Silberelektrode nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salpetersäure, mit Molybdänlösung, Magnesiamixtur oder Wismuthbinitratlösung auf Phosphorsäure. Noch einfacher ist es, einige Theilchen der zu prüfenden Substanz nebst einigen Tropfen Molybdänlösung direct auf einen mit dem positiven Pol verbundenen Platintiegeldeckel zu bringen. Berührt man nun die Flüssigkeit mit der aus einem Platinstückchen bestehenden Kathode, so zeigt das Eintreten einer Gelbfärbung die Anwesenheit

1) Revue techn. 1897, 398.

von Phosphor an. Nach diesem Verfahren gelingt der Nachweis des Phosphors in Gussproben, Phosphorbronze, Knochen, Apatiten, Pyromorphit, Dufrenit, Eisensulfophosphit und Eisensulfophosphat (Diadochit) u. s. w.

Auch ohne Abscheidung von Metallen oder Metallverbindungen durch Elektrolyse lassen sich Analysen auf elektrischem Wege ausführen, wie eine Mittheilung H. Erdmann's[1] über eine einfache Methode zur quantitativen Analyse mit Hülfe des Telephons zeigt. Die Thatsache, dass die Leitfähigkeit äquivalenter Lösungen von Alkalisalzen nicht sehr verschieden ist, und dass in Folge dessen die Leitfähigkeiten von Lösungen mit gleichem Prozentgehalt annähernd umgekehrt dem Molekulargewicht proportional sind, führt auf eine quantitative Bestimmung der Zusammensetzung von Alkalisalzgemischen durch Leitfähigkeitsbestimmungen. In die Zweige einer Wheatstone'schen Brücke mit Wechselstrom und Telephon, deren andere beiden Zweige durch einen gut kalibrirten Messdraht gebildet werden, kommen zwei in demselben Wasserbad (15°) stehende Widerstandsgefässe. Will man z. B. ein Gemisch von Chlorkalium und Jodkalium bestimmen, so füllt man zunächst beide mit Chlorkaliumlösung von bekanntem Prozentgehalt und ermittelt das Verhältniss der Widerstände. Darauf füllt man in das eine Gefäss Jodkaliumlösung vom gleichen Prozentgehalt und ermittelt wieder das Verhältniss der Widerstände. Um nun die Analyse eines Gemenges auszuführen, füllt man in das eine Gefäss eine Lösung des fraglichen Gemenges vom nämlichen Prozentgehalt und ermittelt wiederum das Verhältniss der Widerstände. Da die Abnahme resp. Zunahme des Verhältnisses der Widerstände proportional der Aenderung der prozentischen Zusammensetzung des Salzgemisches ist, so kann die letztere aus den Messungen in einfacher Weise berechnet werden. Die Beleganalysen mit Mischungen bekannter Zusammensetzung aus Chlorkalium und Bromkalium, Chlorkalium und Jodkalium, Bromkalium und Jodkalium, Kaliumsulfat und Rubidiumsulfat, zeigen im Allgemeinen befriedigende Resultate (bis 0,5% Fehler), wenn aber z. B. neben viel Chlorkalium nur wenig (1%) Bromkalium oder nur wenig (0,5%) Jodkalium vorhanden ist, dann werden die Fehler relativ sehr gross (bis 50%), und zwar sind die gefundenen Zahlen zu klein. Die Vermeidung von Correcturen wegen Temperatur u. s. w. durch Anwendung eines wässrigen Vergleichswiderstandes anstatt eines solchen von Metall ist von Ostwald vorgeschlagen worden.

---

1) Ber. **30.** 1175—1182.

M. Heidenreich hatte die von Smith angegebenen Methoden, zur quantitativen Bestimmung des Cadmiums durch Elektrolyse einer abfälligen Kritik unterzogen, da es ihm nicht gelungen war, nach diesen Methoden brauchbare Resultate zu erhalten.[1] Es handelt sich besonders um die Fällung von Cadmium aus essigsaurer und schwefelsaurer Lösung, sowie um die Trennung von Kupfer und Cadmium in salpetersaurer Lösung. Nach Heidenreich giebt erstere Methode qualitativ und quantitativ schlechte Resultate, letztere ist überhaupt unausführbar. E. F. Smith veröffentlichte deshalb zusammen mit D. L. Wallace[2] die genauen Versuchsbedingungen seiner Methoden und gut stimmende Beleganalysen.

1. Cadmiumoxyd wurde in Essigsäure gelöst, die Lösung verdampft, in Wasser gelöst und bei 50° mit 3,5 Volt und mit 0,054 Amp. pro qdcm elektrolysirt. Das Metall schied sich krystallinisch und gut haftend, ohne zur Schwammbildung zu neigen, in 4 Stunden aus. Die Analyse lässt sich beschleunigen, wenn man nach einer Stunde etwas Ammoniumacetat zugiebt. Der Niederschlag wird ohne Stromunterbrechung ausgewaschen.

	Angewandt	Gefunden
1) . . .	0,1162 g,	0,1158 g,
2) . . .	0,1165 g.	0,1164 g.

2. Cadmiumoxyd in Schwefelsäure gelöst wurde in gleicher Weise behandelt. Spannung 2,5 Volt, ND = 0,217 Amp.

	Angewandt	Gefunden
1) . . .	0,1111 g,	0,1105 g,
2) . . .	0,1188 g.	0,1181 g.

3. Zu einer Lösung von Kupfersulfat mit Cadmiumoxyd wurden 2 ccm Salpetersäure (Volumgewicht 1,43) zugesetzt, die Lösung auf 100 ccm verdünnt, auf 50° erwärmt und mit 2,5 Volt und 0,1 Amp. ND. elektrolysirt.

	Angewendet	Gefunden
1) . . .	Cu 0,0988 g,	0,0988 g,
	Cd 0,0985 g,	—
2) . . .	Cu 0,0988 g,	0,0987 g,
	Cd 0,1029 g.	—

Das Kupfer hatte eine glänzende Farbe und war gänzlich frei von Cadmium. Neumann empfiehlt in seinem Lehrbuch der Elektroanalyse diese Methoden ebenfalls.

1) Siehe dieses Jahrb. 1896, 65.

2) J. of Am. Chem. Soc. **19.** 870—873.

C. Engels[1] hat seine Untersuchungen über die quantitative Bestimmung des Manganes durch Elektroanalyse fortgesetzt.[2] Sind Manganate oder Permanganate zu analysiren, so reducirt man in essigsaurer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd, nimmt dessen Ueberschuss durch etwas Chromsäure fort, giebt Ammoniumacetat (10 g) und Chromalaun (2 g) hinzu und elektrolysirt bei etwa 85° mit etwa 3 Volt. Die Abscheidung ist oft schon nach einer Stunde vollendet, und die Resultate sind sehr gut. Sind Chloride zugegen, welche stören, so fällt man das Mangan in ammoniakalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd als Superoxyd und löst den abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschlag wieder in Essigsäure und Wasserstoffsuperoxyd, worauf man wie oben verfährt. Wendet man eine Maximalbadspannung von nur 1,4 Volt an, so ist die Ausfällung erst nach 9 Stunden vollendet. Hier muss, wie immer, bei 80 bis 85° gearbeitet werden. Ist die Spannung 1,8 Volt, so genügen 4 bis 5 Stunden. Seine Ansicht über die Wirkungsweise des Chromoxydsalzes resp. Alkoholes, welche, wie im vorigjährigen Bericht ausgeführt wurde, die Abscheidung des Superoxydes so überaus günstig beeinflussen, hat der Autor inzwischen geändert. Seine gegenwärtigen Speculationen mögen einstweilen auf sich beruhen bleiben, da manches Fragwürdige mit untergelaufen ist. Wenn es bei 15 Volt Spannung in der Zelle auch noch nicht zur sichtbaren Sauerstoffentwicklung kommt, so wird doch immerhin auch bei dieser Spannung schon Sauerstoff bis zu einem gewissen Druck abgeschieden, der sehr wohl störend wirken kann, so dass die frühere Auffassung des Autors noch keineswegs unhaltbar erscheint — und sie hat den Vorzug grosser Einfachheit und Ungezwungenheit.

G. Tarulli[3] hat die Elektroanalyse für die quantitative Zuckerbestimmung dienstbar gemacht, indem er sowohl den Kupfergehalt der Fehling'schen Lösung nach der Reduction des Kupfers durch den Zucker, als auch die Menge des reducirten Kupfers elektroanalytisch bestimmte.

Blei lässt sich im Harn schwierig nachweisen, weil die vorhandenen organischen Substanzen die Reactionen anormal machen. G. Weinhart[4] schlägt deshalb den analytischen Nachweis von Blei im Harn vor. Der Harn wird mit Salpetersäure eingedampft, der Rückstand in verdünnter Salpetersäure aufgenommen, und das

1) Z. f. Elektrochemie **3.** 286—289 und 305—308.
2) Dieses Jahrbuch 1896, 70 f.
3) Gazzetta Chim. **26** (2). 485—494.
4) Pharm. Central-H. **37.** 759—760.

Blei bei 50° mit 1,5 bis 2 Volt Spannung als Superoxyd abgeschieden und gewogen.

L. Wolmann[1] hat unter dem etwas sonderbaren Titel Beitrag zur quantitativen Elektrolyse von Schwermetallen Erfahrungen mitgetheilt, die er bei der elektroanalytischen Bestimmung von Schwermetallen gesammelt hat. Die grosse Mehrzahl der Angaben bieten kaum etwas Neues und können deshalb übergangen werden Sollte es dem Verfasser wirklich gelungen sein, Silber aus salpetersaurer Lösung mit einer Spannung von 3 bis 4,2 Volt quantitativ und in brauchbarer Form abzuscheiden? Nach den gerade in diesem Punkte sehr reichen Erfahrungen des Referenten ist das vollständig unmöglich. Es dürfte irgend ein Irrthum untergelaufen sein, wahrscheinlich in Bezug auf die Spannungsmessung. Auch ist es nicht zutreffend, dass man bei der Trennung von Silber und Kupfer aus salpetersaurer Lösung das Ende der Silberausfällung genau beobachten müsse, weil sonst der Niederschlag kupferhaltig zu werden beginne. Man kann vielmehr ohne jeden Schaden die Elektrolyse noch Stunden lang nach Vollendung der Silberausfällung im Gange lassen, ohne falsche Zahlen zu bekommen, man muss nur darauf achten, dass die Badspannung nicht über 1,35 bis 1,38 Volt steigt. Der Verfasser hat überhaupt zu sehr auf die Stromstärken und zu wenig auf die Badspannungen geachtet.

Zwei Arbeiten, über welche schon weiter oben in einem anderen Abschnitte berichtet worden ist, müssen auch hier erwähnt werden, da sie von einschneidendster Bedeutung für die Trennung von Metallen auf elektroanalytischem Wege sind. Es sind dies die Publikationen von W. Nernst[2], Ueber das chemische Gleichgewicht, elektromotorische Wirksamkeit und elektrolytische Abscheidung von Metallgemischen und von A. Ogg,[3] Ueber das Lösungsgleichgewicht zwischen Amalgamen und Elektrolyten.

Trennt man Silber und Kupfer dadurch, dass man zuerst mit kleiner Spannung aus salpetersaurer Lösung das Silber ausfällt (Maximum der Badspannung 1,35 bis 1,38 Volt), so beobachtet man, dass der Strom (fast) ganz aufhört, wenn das Silber vollständig abgeschieden ist. Dieses Verhalten lässt also das Ende der Trennung erkennen, es legt aber auch den Gedanken nahe, das abgeschiedene Silber gar nicht direkt zu wägen, sondern sein Gewicht aus der Elektricitäts-

1) Zeitschr. f. Elektroch. **3.** 537—545.
2) Zeitschr. f. physik. Chem. **22.** 539—542.
3) Zeitschr. f. physik. Chem. **22.** 536—538.

menge zu berechnen, welche während der Fällung durch die Zelle gegangen ist. H. Danneel[1] hat sich der dankenswerthen Mühe unterzogen, die Ausführbarkeit dieses Gedankens zu prüfen. Er berichtet über seine diesbezüglichen Resultate in einer Mittheilung: Versuche, die bei der elektrolytischen Trennung von Metallen ausgeschiedenen Metallmengen durch einen Elektricitätszähler zu messen. Als Elektricitätszähler benutzte er ein Quecksilbervoltameter, das gestattet, das niedergeschlagene Quecksilber direct zu wägen, ohne es aus dem Elektrolyten herauszuheben. Bei kleinen Stromdichten giebt dasselbe sehr gute Resultate. Der Gedanke jedoch, die bei der quantitativen Elektroanalyse gefällte Metallmenge aus den Angaben des Voltameters zu berechnen, erwies sich leider nicht als durchführbar; denn die Metalle, auch diejenigen, die bei Anwendung löslicher Anoden äquivalent ausfallen, wie Silber, Kupfer, Zink, Cadmium, fallen bei der quantitativen Analyse nicht äquivalent aus. Die Gründe hierfür sind Betheiligung des Wassers an der Elektrolyse bei Spannungen oberhalb 1,08 Volt, wenn die Konzentration der Metallionen in der Lösung sich dem Werthe derjenigen der Wasserstoffionen nähert, Diffusion des sich an der Anode ausscheidenden Sauerstoffs und Depolarisation durch denselben.

A. Waller[2] hat Studien über die elektrolytische Trennung von Cadmium und Zink, Zink und Kobalt, Antimon und Zinn angestellt. Zur Trennung von Cadmium und Zink löst man das Salzgemisch in etwa 120 ccm Wasser, giebt 8 g Kaliumoxalat und 2 g Ammoniumoxalat dazu und elektrolysirt bei 80—85° mit 0,02 Ampère. Ist das Cadmium nach 6 bis 7 Stunden quantitativ ausgefällt, so wird die durch das Auswaschen stark verdünnte Lösung eingedampft und das Zink unter allmählichem Zusatz von Weinsäure bei 50 bis 60° mit einer Stromstärke von 1 bis 1,5 Ampère niedergeschlagen. — Die Trennung von Zink und Kobalt gelang gut nach dem von Vortmann angegebenen Verfahren. Die Versuche über die Trennung von Antimon und Zinn aus Schwefelnatriumlösung gaben keine befriedigenden Resultate. Sie müssen jedenfalls noch fortgesetzt werden. Den Ausführungen Waller's fügte H. Ost[3] einige Bemerkungen hinzu.

M. Engels[4] hat Beiträge zur Elektroanalyse der Metalle der Schwefelammoniumgruppe geliefert. Die elektroanalytische

1) Zeitschr. f. Elektrochem. **4.** 153—159.
2) Zeitschr. f. Elektrochem. **4.** 241—247.
3) Zeitschr. f. Elektrochem. **4.** 279 f.
4) Ch. Rd. 1896, 5—7 und 20—24.

Trennung von Mangan und Eisen konnte der Verfasser weder nach Classen, noch nach Vortmann oder Bunsen auch nur einigermassen erreichen. Nur das folgende, allerdings etwas umständliche Verfahren führte zum Ziel. Als Kathode diente ein Platintiegel, als Anodenraum ein danebenstehendes Bechergläschen mit Platinspirale. In den Tiegel kamen 0,1028 g Eisen und 0,07018 g Manganoxyd, beide als Oxydulammoniumsulfate gelöst in 30 ccm Wasser. Das Bechergläschen wurde mit Wasser gefüllt und der Inhalt beider Gefässe durch einen gefüllten Heber verbunden. Nachdem mit Schwefelsäure angesäuert war, wurde durch 40 bis 60 Volt ein Strom von 0,4 bis 0,8 Ampère erzeugt. Das Entstehen von Uebermangansäure im Anodengefäss wurde durch Durchleiten von Wasserstoff verhindert. Als nach 12 Stunden kein Mangan mehr in Lösung war, wurde das an der Anode abgeschiedene Mangandioxyd etwa 8 Stunden lang mit stündlich erneuertem Wasser gewaschen. Die auf diesem Wege getrennten Metalle gaben bei der nun folgenden elektrolytischen Bestimmung die richtigen Zahlen. — Versuche, Eisen aus citronensaurer Lösung abzuscheiden, führten nicht zum Ziel, ebensowenig Versuche, nach Brand, Eisen und Mangan aus Lösungen der Doppelpyrophosphate zu trennen. Die Trennung nach Becquerel gab stets eisenhaltiges Mangansuperoxyd. Ebensowenig führten andere Trennungsverfahren (Vortmann) zum Ziel. Sehr gut hingegen gelang die Trennung von Eisen und Aluminium aus alkalischer Seignettesalzlösung, wobei selbst starker Phosphorsäuregehalt nicht störend wirkt. Ein Ueberschuss von Seignettesalz ist jedoch zu vermeiden. — Die Methoden von Classen und Smith zur Trennung von Eisen und Chrom versagten vollständig, Eisen und Nickel aber wurden glatt geschieden, wenn nach Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd nach Zusatz von viel überschüssigem Ammoniak elektrolysirt wird. Sind jedoch Eisenoxydulverbindungen in Lösung, so ist das Nickel stets eisenhaltig. Ganz analog lässt sich Nickel von Mangan trennen, nicht aber Kobalt von Mangan und Eisen.

O. Ducru[1] arbeitete über die elektrolytische Trennung von Nickel und Kobalt vom Eisen. Anwendung zur quantitativen Nickelbestimmung im Stahl. Wegen der vorzüglichen Eigenschaften des Nickelstahles ist eine Analyse desselben sehr oft in der Technik von Wichtigkeit. Da die bisherigen technischen Trennungsmethoden nach Ansicht des Verfassers meistentheils unbequem und auch ungenau sind (man muss die Fällung mit Ammoniak

1) Bull. Soc. Chim. Par. (3) **17.** 881—886.

sehr häufig wiederholen, um einen ganz reinen Eisenhydroxydniederschlag zu bekommen), so schlägt der Verfasser eine Methode auf elektrochemischem Wege vor. Fällt man eine Nickel und Eisen (letzteres im Ueberschuss) enthaltende Lösung mit Ammoniak im Ueberschuss, und elektrolysirt, so wird das Nickel vollständig an der Kathode niedergeschlagen, aber dieser Niederschlag enthält etwas Eisen, eine Korrektion hierfür kann aber nach dem Wiederauflösen des Metalles leicht auf chemischem Wege gewonnen werden. — Zur Analyse löst der Verfasser das Metall (Nickelstahl oder dergl.) in Salpetersäure dampft mit Schwefelsäure ein, löst in möglichst wenig Wasser, fügt 5 bis 10 g Ammoniumsulfat und 60 bis 70 ccm konzentrirtes Ammoniak hinzu und elektrolysiert mit 2,5 bis 4,5 Ampère N.-D. Seine Beleganalysen sind:

Angewandt				Gefunden
0,4042 g	Fe	0,0298 g	Ni	0,0298 g Ni
0,2695 „	„	0,0746 „	„	0,0746 „ „
0,2695 „	„	0,1492 „	„	0,1493 „ „
0,4042 „	„	0,0625 „	Co	0,0615 „ Co
0,2565 g	Nickelstahl	von 1	%	1,07 % Ni
0,4340 „	„	„ 10	„	10,0 „ „
0,2975 „	„	„ 20	„	19,75 „ „
0,2959 „	„	„ 25,55	„	25,75 „ „
0,2307 „	„	„ 49,57	„	49,40 „ „

Die Kobaltlegirungen wurden ebenso behandelt, wie die Nickellegirungen. Der Nickelstahl wurde in Königswasser aufgelöst, statt in Salpetersäure. — Die oben erwähnte Korrektion wegen des Mitausfallens des Eisens ist bei der Nickelstahlanalyse übrigens so gering, dass sie in der Technik zu vernachlässigen ist (höchtens $^1/_2$ %). Den Grund der Eisenabscheidung hat der Verfasser nicht finden können. (Es dürfte der sein, dass das Eisen in dem Nickel eine sehr verdünnte feste Lösung bildet. Ref.) Eine Umwandlung des Ferri- in Ferrohydroxyd, welches mit dem Ammonsalz lösliche Doppelsalze bilden könnte, kann deshalb nicht Ursache sein, weil bei Versuchen mit nickelfreien Flüssigkeiten kein Eisen niedergeschlagen wurde, auch die Menge des mitgefällten Eisens mit der Zeit nicht zunahm. Allerdings erhöht Gegenwart von Mangan oder Phosphor den Fehler beträchtlich, doch auch bei Abwesenheit dieser Substanzen wurde Eisen erhalten. Verfasser meint, dass sekundäre Prozesse eine Rolle spielten, die näher untersucht werden müssten. — Das Eisen schien sich übrigens in zwei Modifikationen abzuscheiden, da bei Auflösung des Metalles in Salpetersäure nur ein Theil mit in Lösung ging, ein

anderer aber haften blieb, der sich jedoch in Königswasser löste und dann die Reaktionen der Ferrisalze zeigte. — Zum Schluss bemerkt der Verfasser, dass Gegenwart von Chromsäure die Fällung des Nickels völlig hindert, ob Eisen zugegen ist, oder nicht, worauf er später zurückzukommen gedenkt.

In Fortsetzung seiner Mittheilungen[1] über exakte Methoden, den Kupfergehalt des Handelskupfers, sowie die Verunreinigungen derselben elektroanalytisch zu bestimmen, beschrieb Hollard[2] nun auch die Bestimmung der Verunreinigungen, des Arsens, des Antimons und der fremden Metalle. Zur Bestimmung des Arsens und Antimons dampft man die vom elektrolytischen Kupfer- (und Silber-) Niederschlage abgegossene Flüssigkeit bis zur Entfernung der Salpetersäure und bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen auf dem Sandbad ein, nimmt den Rückstand mit 1 bis 2 ccm Salzsäure und etwas Wasser auf und fällt aus der Lösung bei 70 bis 75° mit Schwefelwasserstoff das Arsen, Antimon und den Rest des Bleies als Sulfide. Die letzteren zieht man mit Schwefelammonium aus, dampft die Lösung zur Trockne, nimmt mit verdünnter Salzsäure auf und fällt nach dem Oxydiren mit Kaliumchlorat und Uebersättigen mit Ammoniak aus der Lösung das Arsen mittels Magnesiamixtur. Aus dem Filtrat wird nach dem Ansäuern mit Salzsäure das Antimon durch Schwefelwasserstroff niedergeschlagen; das Schwefelantimon löst man in Schwefelnatriumlösung von 1,2 spezifischem Gewicht, und fällt nach Zusatz von 5 ccm einer 12,5 prozentigen Sodalösung aus der 70 bis 80 ccm betragenden Lösung das Antimon elektrolytisch mittels eines Stromes von 0,18 Ampère. Der Antimonniederschlag ist nach 12 Stunden vollständig, er wird gewaschen und getrocknet wie der Kupferniederschlag.

Zur Bestimmung des Nickels, Kobalts und Eisens wird das Filtrat vom Arsen- und Antimonsulfid, nach Verjagen des Schwefelwasserstoffs und nach Oxydation des Eisens mittels Salpetersäure auf dem Sandbad zur Trockne eingedampft, bis zum Erscheinen von Schwefelsäuredämpfen. Den Rückstand nimmt man mit Wasser auf und fällt aus der Lösung durch einen geringen Ueberschuss von Ammoniak das Eisen, welches volumetrisch durch Permanganat bestimmt wird. Das Filtrat vom Eisenhydroxyd wird mit so viel Ammonsulfat und Ammoniak versetzt, dass es in 100 ccm 8 bis 11 g gebundenes und 12 bis 20 g freies Ammoniak enthält.

---

1) Dieses Jahrbuch 1896, 68 f.
2) Compt. rend. **123.** II, 1063.

Nun wird es mittels eines Stromes von 0,48 Ampère elektrolysirt, wobei in 12 Stunden das Nickel und Kobalt vollständig niedergeschlagen werden. Das Waschen und Trocknen erfolgt ebenso wie beim Kupfer- und beim Antimonniederschlag.

Bestimmung des Silbers. Bei reichem Silbergehalt des Rohkupfers wird der elektrolytisch erhaltene Kupferniederschlag, sonst eine grössere Menge des Rohkupfers in Salpetersäure gelöst; aus der Lösung fällt man das Chlorsilber, löst es in Ammoniak, fällt es wieder durch Salpetersäure und löst es schliesslich in 2 prozentiger Cyankaliumlösung, aus welcher man mittels eines Stromes von 0,025 bis 0,035 Ampère das Silber elektrolytisch fällt, was in 12 Stunden beendet ist.

Zur Bestimmung des Bleis werden 10 g des Rohkupfers in 50 ccm Salpetersäure von 36° B. gelöst; dann elektrolysirt man die auf 350 ccm gebrachte Lösung unter Benutzung des Conus als Anode und der Spirale als Kathode mit einem Strome von 0,3 Ampère, wobei sich innerhalb 12 Stunden ein Theil des Kupfers auf der Spirale, die gesammte Bleimenge aber sehr fest haftend auf dem Conus als wasserhaltiges Bleisuperoxyd niederschlägt. Das letztere wird zweimal in destillirtes Wasser getaucht und dann eine halbe Stunde lang bei 120° im Luftbad getrocknet, wobei es vollständig entwässert wird, so dass es als PbO_2 gewogen werden kann.

Im Anschluss an diese Mittheilung berichtete Hollard[1] auch noch über die Analyse von Bronze und Messing auf elektrischem Wege. Zur Bestimmung des Kupfers werden 5 g der Legirung mit einem Gemenge von 25 Theilen Salpetersäure von 36° B. und 15 Theilen konzentrirter Schwefelsäure behandelt, wobei ein Theil des Zinnes als Zinnsäure ungelöst zurückbleibt. Man verdünnt auf 350 ccm und erhitzt so lange bis nahe zum Kochen, bis die über dem zinnhaltigen Bodensatz stehende Flüssigkeit sich vollständig geklärt hat, worauf man die Elektrode darin einsenkt und das Kupfer nach der früher angegebenen Vorschrift niederschlägt. Zur Bestimmung des Zinnes wird die entkupferte Lösung auf dem Sandbade bis fast zur Trockenheit eingedampft. Den Rückstand nimmt man mit Salzsäure und Wasser auf und behandelt die Lösung mit Schwefelwasserstoff, wäscht das Sulfid mit Kochsalzlösung und dampft die Lösung zur Trockne. Auf den Rückstand lässt man Kaliumchloratlösung und überschüssige Salzsäure einwirken. Die dadurch erhaltene Lösung wird wieder eingedampft, der Rückstand in 30 ccm

1) C. R. **124.** 1451—1453.

gewöhnlicher (?) reiner Salzsäure unter Zusatz von Wasser aufgenommen. Zu dieser neuen, sauren Lösung giebt man nach dem Filtriren 30 g reines Ammonoxalat und elektrolysirt bis 90° mit einem Strome von 0,7 Ampère. Man benutzt dabei als Kathode einen Platinconus von der gleichen Form und Grösse wie beim Kupfer, der aber gut mattirt sein muss. Es ist dann nach 12 Stunden alles Zinn gut haftend niedergeschlagen. Zum Mattiren der Kathode schlägt Hollard auf ihr zunächst einen dünnen Ueberzug von Zink elektrolytisch nieder, löst denselben durch Eintauchen in Salpetersäure wieder auf und taucht die Kathode dann in geschmolzenes Kaliumbisulfat. — Zur Bestimmung des Zinks wird das Filtrat vom Zinnsulfid benutzt, welches man im Sandbade fast zur Trockne verdampft. Die mit Ammon neutralisirte Lösung des im Rückstand gebliebenen Zinksulfats wird mit 15 ccm zehnprozentiger Ammoncitratlösung, 13,8 g Ammoniumacetat und 3 ccm Eisessig versetzt und mit 0,6 Ampère elektrolysirt, wobei nach 12 Stunden das Zink vollständig und fest haftend niedergeschlagen ist. — Etwa anwesendes Eisen geht mit in den Zinkniederschlag; seine mittels Permanganat zu bestimmende Menge ist daher vom Gewicht des Zinks abzuziehen. — Wenn die Legirung Blei enthält, wird ein besonderer Theil davon mit Salpetersäure behandelt; dann bringt man das ungelöste Zinnoxyd durch längeres Erhitzen zum Absetzen, und fällt nach dem Abkühlen aus der darüber stehenden klaren Flüssigkeit das Blei nach der früher gegebenen Vorschrift als Superoxyd.

II.

Angewandte Elektrochemie.

Erzeugung elektrischer Energie.

Elektrische Energie aus chemischer Energie.
(Galvanische Elemente.)

Für die Lieferung schwacher und jeweils nur kurz dauernder Ströme eignen sich manche Sorten galvanischer Elemente recht wohl und der Typus der Trockenelemente ist gerade für diese Zwecke geschaffen. Eine Reihe von Erfindern scheint aber immer noch der Ansicht zu sein, dass auch für höhere Anforderungen Elemente, namentlich transportable, den Wettbewerb mit transportabeln Akkumulatoren aufnehmen könnten, was doch nur in seltenen Fällen

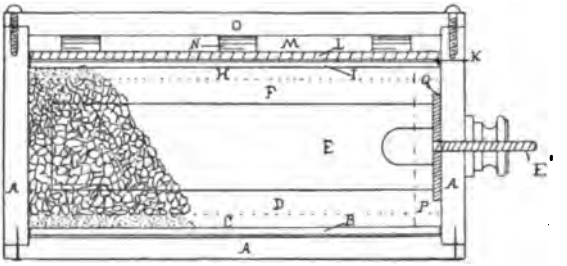


Fig. 34.

zutreffen dürfte. Denn die erhöhte Bequemlichkeit, Leistungsfähigkeit und Betriebssicherheit gegenüber den bisher gebräuchlichen galvanischen Elementen ist entweder lediglich in der Meinung des Erfinders vorhanden oder lässt sich nur durch recht verwickelte, kostspielige Konstruktionen erzielen. In der That beziehen sich auch in dem vergangenen Jahre die meisten Neuerungen wiederum auf **mechanische Verbesserungen** bekannter galvanischer Elemente. So bringen R. M. J. Heurtey und P. Germain (Engl. Pat. Nr. 16597 von 1896) ein Kohlen-Zink-Element unter in einem wasserdicht gefügten und verkitteten Hartholzkasten *A* von rechteckigem Querschnitt. Auf zwei Seiten sind die amalgamirten, unter einander leitend verbundenen und auf der Rückseite gefirnissten Zinkplatten *B* und *I* eingekittet; sie sind bedeckt mit einer dünnen Celluloseschicht

C und *H*, welche mit einer konzentrirten Lösung von Ammoniummagnesiumchlorid getränkt ist; die Mitte des Gefässes nimmt ein dickes Kohlenprisma *E* ein, das die Klemmschraube *E'* trägt, und der ganze Zwischenraum wird ausgefüllt durch ein grobkörniges Gemenge aus Braunstein und Graphit *D* und *F*, getränkt mit Ammoniummagnesiumchloridlösung. Eine wasserdichte und unangreifbare, biegsame Membran *K* trennt vom Elemente die Federkammer *M* ab, welche symmetrisch vertheilte, zwischen die Wand *O* und das paraffinirte Brettchen *L* eingeklemmte Federn *N* enthält, die den Zweck haben, durch ein kräftiges Zusammenpressen der Füllung des Elementes den inneren Widerstand zu verringern. Die Zelle soll eine Spannung von 1,6 V. besitzen und auf 1 qdm Plattenoberfläche einen konstanten Strom von 2,5 A. liefern, eine Angabe, die nach dem, was wir vom Leclanché-Element wissen, füglich bezweifelt werden darf.

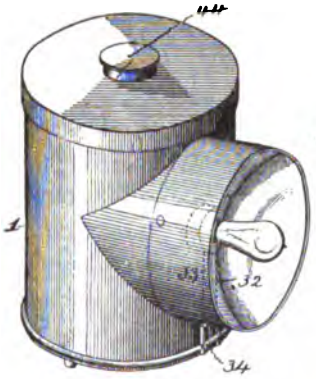


Fig. 35.

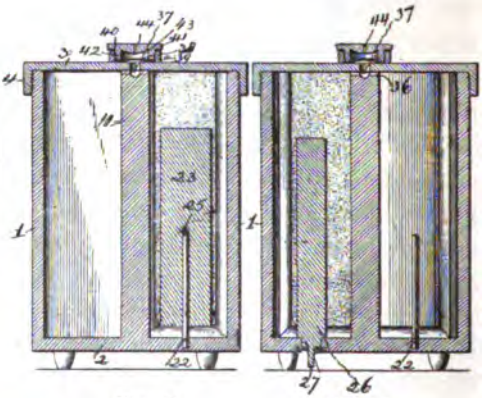


Fig. 37.

Fig. 38.

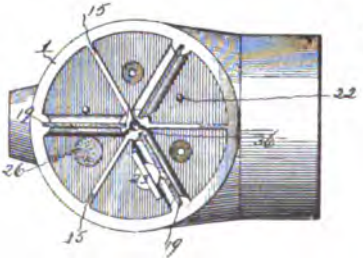


Fig. 36.

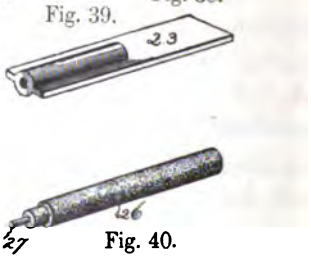


Fig. 39.

Fig. 40.

In der englischen Patentschrift Nr. 22044 giebt R. W. James eine umständliche Beschreibung eines Elementes Zn | H_2SO_4 | PbO_2

und daran anschliessend in Nr. 22045 einer derartigen, mit Glühlampe und Reflektor versehenen Batterie.

Gleichfalls für Beleuchtungszwecke und zwar von Fahrrädern u. dergl. ist die Batterie von Th. F. Boland, Ch. J. Hubbell und H. C. Hubbell (Engl. Pat. Nr. 20077) bestimmt (Fig. 35—40). In dem Gefässe *1* sind drei Zink-Kohle-Elemente und gleichzeitig eine Glühlampe mit Reflektor enthalten. Durch die Rippen *15* ist das Gefäss in drei Abtheilungen getrennt und jede dieser Abtheilungen wieder in zwei Kammern durch poröse Platten *19*. In drei von diesen sechs Kammern sind Zinkelektroden *23*, während in den übrigen drei die Kohlenpole *26* sich befinden. Sämmtliche Pole endigen im unteren Boden und zwar die Zinkpole bei *22*, die Kohlenpole bei *27*. Durch die Schlitze *36*, Loch *37* und *44* können die im Elemente sich entwickelnden Gase entweichen. Alle Kohlen- bezw. Zinkpole sind unter sich verbunden und führen zu den Klemmen *34*, von wo die Drähte *33* und *32* nach der Lampe gehen.

R. J. Mayer beschreibt in dem Engl. Pat. Nr. 25943 eine in einem Kasten angeordnete Batterie aus 6 Elementen, deren wesentlicher Bestandtheil eine Schaltvorrichtung ist, derart, dass gleichzeitig mit der Schaltkurbel ein Zeiger sich bewegt, welcher auf einer Skala die Anzahl der eingeschalteten Elemente anzeigt. Bei der Batterieanordnung von V. M. Cornely und L. Ch. H. Dautel (Engl. Pat. Nr. 17879) sind eine Anzahl Elemente in viereckigen Hartgummigefässen so mit Rohrleitungen versehen, dass jede Anodenkammer und jede Kathodenkammer eines Elementes mit der des nächstfolgenden verbunden ist, und folglich unter der Beihülfe zweckmässiger Lageveränderungen des ganzen Kastens alle Elemente von einer Zelle aus gefüllt und entleert werden können. Die nämliche Bequemlichkeit wollen J. E. Preston und C. Simkin auf anderem, freilich längst bekanntem Wege erreichen. (Engl. Pat. Nr. 23258 von 1896.)

Einen Beleg, wie weit die Freude am Ersinnen von Kunststückchen bei der Konstruktion galvanischer Batterien geht, liefert das an W. Turner ertheilte englische Patent Nr. 1669 von 1896. Fig. 41 und 42.

Die Batterie, bestehend aus einer grösseren Anzahl von Elementen, wird in dem Raume F untergebracht. Ueber diesem Raume befinden sich noch die beiden Kammern B und D; beide haben im Boden Ventilchen C_1 und E_1. Der von der Batterie erzeugte Strom treibt einen Elektromotor K, und dieser durch Schnecken und Zahnrädervorgelege die Scheiben K^2 und N, wodurch die Ventilchen C_1 und E_1 bethätigt werden. Die zu verwendende Flüssigkeit wird in

den Raum B gebracht und fliesst durch die Ventile gleichmässig nach unten bis auf den perforirten Boden F_1, von welchem sie durch die Trichter H^2 in die Gefässe H^6 der Elemente durch die Röhrchen H^3 tropft. Durch H^5 läuft die aufsteigende Flüssigkeit über und gelangt in den untersten Behälter J. Aus diesem wird sie durch eine Pumpe wieder beständig in das Gefäss D gehoben. Der Antrieb der Pumpe geschieht vom Elektromotor durch die Kurbel R_1. Durch den steten Wechsel der Flüssigkeit soll ein konstanter Strom erzielt werden.

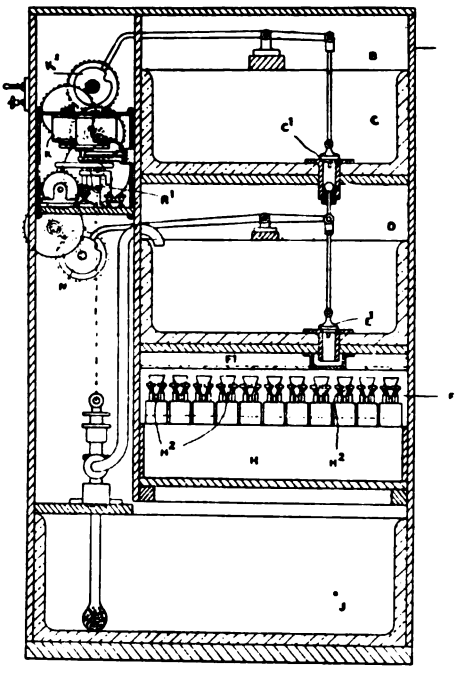


Fig. 41.

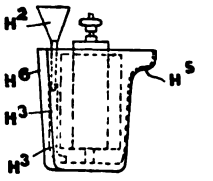


Fig. 42.

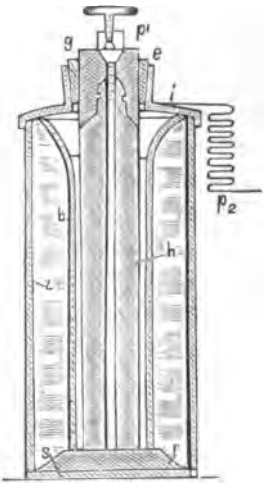


Fig. 43.

Die Batterie von Doe enthält eine Anzahl von Zink-Kohle-Elementen, welche in nicht gerade vertrauenerweckender Weise in Hintereinanderschaltung in einem gemeinschaftlichen Kasten angeordnet sind. U. S. A. P. Nr. 576095 vom 2. Februar 1897.

F. W. Märtens hat unter Nr. 79856 Reichs-Gebrauchsmusterschutz erlangt für ein Flaschenelement (Fig. 43). Es besteht aus einem äusseren, starken Zinkcylinder z mit aufgelöthetem Deckel i. In diesen Cylinder wird festdichtend der Thoncylinder d eingebracht, darauf der Thonboden r aufgesetzt und nach Einbringen der Flüssigkeit der Zinkboden s aufgelöthet. In den Raum des Thoncylinders d

wird nun die als Röhre ausgebildete Kohle *a* geschoben und vermittelst des Dichtungsringes *g* im Hals der Flasche gedichtet. Die Polklemme p^1 ist in die Oeffnung der Kohle eingeschraubt und durch die Masse *e* plombirt. Der Deckel *i* trägt den Draht p^2 zur Aufnahme der anderen Polklemme.

Brewer's Element ist ein Kohle-Zink-Element in geschlossenem Behälter. Bemerkenswerthe Neuerungen sind in der Beschreibung des amerikanischen Patentes (Nr. 576720 vom 9. Februar 1897) nicht zu entdecken.

Dasselbe gilt für die Elemente von Badt (U. S. A. P. Nr. 576936 vom 9. Februar 1897) und von Burnet (U. S. A. P. Nr. 577282 vom 16. Februar 1897).

D. Marc Hawes (Engl. Pat. Nr. 1228 von 1896) stellt Gefässe für Elemente aus Asbestplatten her, welche auf einer oder auf beiden Seiten mit Celluloid überzogen sind, wobei der Celluloidüberzug als Bindemittel zwischen den einzelnen Platten dient. Nach einem zweiten Verfahren wird loser Asbest mit flüssigem Celluloid zu einem Brei angerührt und dieser in die gewünschten Formen gepresst.

Nach Dr. Fr. Mayers D. R. P. Nr. 92102 vom 23. Mai 1896 eignen sich die von Legler (Ber. d. d. chem. Ges. XVIII, 3350) entdeckten und von Horton (ebenda XXI, 1999 bis 2002) näher beschriebenen Halogenadditionsprodukte des Hexamethylentetramins in hervorragender Weise als **Depolarisationsmittel für galvanische Elemente.** Diese Körper enthalten nämlich das Halogen in sehr lockerer Bindung, so dass der bei der Stromerzeugung entstehende Wasserstoff augenblicklich gebunden wird. Der wirksame Gehalt dieser Verbindungen an Halogen ist sehr bedeutend und beträgt bei der Jodverbindung ca. 79%, bei der Bromverbindung bis ca. 70% und bei der Chlorverbindung bis ca. 50%.

Einen weiteren Vortheil bietet dieses Depolarisationsverfahren dadurch, dass der dabei entstehende Halogenwasserstoff die Wirkung des Erregersalzes konstant erhält.

Die genannten Verbindungen verwendet man in der Weise, dass man sie mit porösen Substanzen, wie Kohlenpulver, Braunstein, Thon, Kieselguhr etc., oder einem Gemenge derselben mischt, oder dass man diese Substanzen mit Hexamethylenaminlösung tränkt und das Halogen in Dampfform, Lösung oder auch elektrolytisch darauf niederschlägt.

Die mit Verwendung einer solchen Depolarisationsmasse hergestellten galvanischen Elemente ergeben, wie zu erwarten war, einen Strom von ganz aussergewöhnlich konstanter Spannung.

Hexamethylentetramintetrabromid $C_6H_{12}N_4 \cdot Br_4$ und Tetrajodid $C_6H_{12}N_4 \cdot J_4$ sind zwar durch Addition von Brom oder Jod an das aus Formaldehyd und Ammoniak entstehende Hexamethylentetramin leicht zu erhalten, müssen aber für Depolarisationszwecke als recht kostspielige Oxydationsmittel gelten. Das Hexamethylentetramintetrachlorid ist schwer darstellbar, kommt also nicht in Betracht.

Mehrfach wird als Elektrolyt für konstante Elemente eine Lösung von Salmiak und Chlorkalk empfohlen; mit Unrecht; denn Chlorkalk depolarisirt nur unvollkommen und ausserdem müsste man statt Salmiak Kochsalz anwenden, um Nebenreaktionen auszuschliessen.

Das Element von Fuchs (D. R. P. Nr. 94140 vom 28. November 1896) enthält Zink in Alkalichloridlösung und als Depolarisator einen Brei von Bleisulfat in einem Filterbehälter. Ein ähnliches Element beschreibt Ch. Ed. Keenan (Engl. Pat. Nr. 27167 von 1896). In eine angesäuerte Zinksulfatlösung tauchen eine Zinkplatte und eine mit einem Gemisch aus Bleisulfat und Bleischwamm überzogene Bleiplatte; der Strom soll sehr konstant sein und das Bleisulfat jeweils regenerirt werden durch Aussetzen der feuchten Bleiplatte an die Luft. Der Erfinder nimmt an, dass sich hierbei erst Bleisuboxyd bilde, welches durch die Schwefelsäure sich in eine Mischung von Bleischwamm und Bleisulfat verwandle: $Pb_2O + H_2SO_4 = Pb + PbSO_4 + H_2O$; die Wirkung dieses Gemisches übertreffe weitaus die des auf gewöhnlichem chemischen Wege dargestellten Bleisulfates.

Eisenchloridlösung als Ersatz für Salpetersäure im Bunsenschen Elemente ist schon vor 36 Jahren auf Anregung Liebig's von Buff verwendet worden und auf diese Kombination hat Pabst 1882 ein Patent erhalten; später ist die Zusammenstellung Eisen | Eisenchlorid | Kohle als Ponci-Element bekannt geworden und im Berichtsjahre sind derartige Elemente mehrfach Gegenstand von Veröffentlichungen gewesen.

C. Rammelsberg berichtet (Elektrotechn. Anzeiger 1897, Nr. 31), dass nicht nur mit Zink in Natriumchlorid und Kohle in Eisenchloridlösung unter Anwendung einer Thonzelle gute Ergebnisse erhalten werden, sondern auch mit Eisenchlorid als alleinigem Elektrolyten und Eisen statt Zink als Anode. Die elektromotorische Kraft beträgt 1,3—1,4 V. mit einer Zinkanode, 0,9—1,0 V. mit einer Eisenanode und die Konstanz ist selbst bei stärkeren Strömen befriedigend. Rammelsberg empfiehlt, die Elemente so aufzubauen, dass die cylindrische Eisenanode in einem unten mit Abflussöffnung versehenen Gefässe steht (es wäre wohl einfacher, das Batterieglas

wegzulassen und ein cylindrisches Eisengefäss mit einer Oeffnung in der Nähe des Bodens zu verwenden); in dem Cylinder befindet sich ein Sack aus starker, dichter Leinwand, welcher die Kohlenplatte sammt der Eisenchloridlösung enthält, sich der Cylinderwandung anschmiegt und für die chemische Umsetzung und Stromleitung genügend Elektrolyt durchsickern lässt. Die Eisenchlorürlösung fliesst unten ab, während durch eine geeignete Vorrichtung stetig konzentrirte Eisenchloridlösung in den Leinwandsack eintropft. Zu vielen Zwecken, besonders zum Laden von Akkumulatoren, soll eine Batterie aus solchen Elementen wegen ihrer Billigkeit, Konstanz und Geruchlosigkeit empfehlenswerth sein; dabei kommt auch die Leichtigkeit in Betracht, mit welcher sich die verbrauchte Eisenchloridlösung regeneriren lässt.

Eine ganz ähnliche, aus 6 Zellen bestehende Batterie beschreibt H. Pauling (Zeitschr. f. Elektrochem. 3, 332). Um eine rechteckige Retortenkohlenplatte von 20 cm Höhe bei 7 cm Breite wird ein 3 mm dickes Eisenblech so gebogen, dass die Kohle vollständig in Eisen „eingeschlagen“ ist, wobei sorgfältig darauf zu achten ist, dass das Eisenblech überall genau 7 cm Breite hat. Das Eisenblech wird nunmehr, wie es beistehende Figur 11 zeigt, auf ein mit mehreren Lagen Gummistoff bedecktes, kräftiges Stück Brett gelegt, dann die Kohle so in die Eisenelektrode gestellt, dass sie nirgends an das Eisen antrifft; ferner das Ganze wiederum mit mehreren Lagen Gummistoff bedeckt und hierüber ebenfalls ein Stück Brett gelegt. Die beiden Bretter werden dann mittels eiserner Schraubenbänder so fest gegen Eisen und Kohle gepresst, dass die Flüssigkeit weder zwischen Gummi und Eisen noch zwischen Gummi und Kohle passiren kann. Nach Anbringen der Klemmschrauben resp. der Ableitungsdrähte ist die Zelle zum Gebrauche fertig.

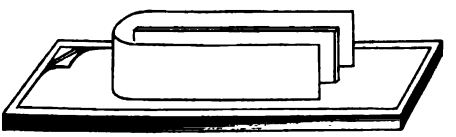


Fig. 44.

Die Tropfvorrichtung besteht aus einer 15 Liter fassenden Standflasche, die am Boden tubulirt und dort mit einem Glashahn verschlossen ist; sie wird mit konzentrirter Eisenchloridlösung gefüllt und mit einem durchbohrten Gummipfropfen geschlossen. In die Bohrung wird eine dichtschliessende Glasröhre eingeführt, so dass ihr unteres Ende nicht ganz bis zum Niveau des Glashahnes herabkommt; beim Oeffnen des Glashahnes tropft alsdann die Eisenchloridlösung mehr oder minder schnell ab, je nachdem man die Entfernung des

unteren Endes der Glasröhre vom Niveau des Glashahnes gross oder klein macht.

Um die Batterie in Betrieb zu setzen, werden zunächst alle Zellen auf $^5/_6$ ihrer Höhe mit konzentrirter Eisenchloridlösung gefüllt, hierauf je zwei nebeneinander liegende Zellen durch einen gleicharmigen, auf jeder Seite 1 cm in die Flüssigkeit tauchenden, mit Eisenchloridlösung gefüllten Heber verbunden und schliesslich die Tropfvorrichtung, deren Ausflusshahn über die erste Zelle zu bringen ist, in Thätigkeit gesetzt. Die aus dem Heber an der letzten Zelle abtropfende Flüssigkeit lässt man am besten in ein weites, offenes Gefäss fliessen.

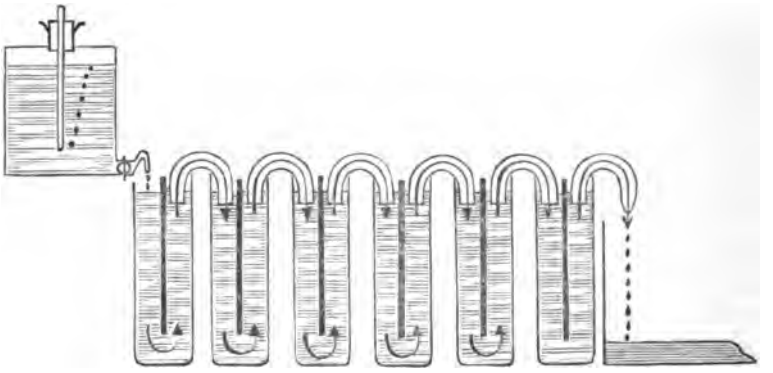


Fig. 45.

Beistehende Fig. 45 erläutert den Weg des Elektrolyten innerhalb der Batterie.

Diese Kette vereinigt fünf wesentliche Vortheile.

1. Als Lösungselektrode verwendet man das billige Eisen.
2. Man verwendet als Depolarisator das billig zu regenerirende Eisenchlorid.
3. Der innere Widerstand der Zelle ist in Folge Wegfalls jeglichen Diaphragmas ausserordentlich gering.
4. Man kann mit einer Tropfbatterie absolute Konstanz erreichen, da es keine Materialverschwendung ist, mehr Elektrolyt durch die Zelle fliessen zu lassen als zur Depolarisation gerade hinreichend wäre.
5. Die Zelle kann offen an der Luft stehen, da sie absolut geruchlos ist.

Zusatz eines Alkalichlorids erhöht die Leitungsfähigkeit des Eisenchlorids nur wenig, mindert aber die Depolarisationskraft des-

selben in Folge Bildung nicht so leicht reduzirbarer Doppelsalze merklich herab.

Die Zelle besitzt eine elektromotorische Kraft von 0,9 V., einen sehr geringen inneren Widerstand und die Kosten für eine Lieferung von 900 Wattstunden belaufen sich auf etwa 25 Pfg.

Zu diesen in einigen Punkten nicht oder nicht allgemein zutreffenden Ausführungen äussert sich F. W. Küster. (Zeitschr. f. Elektroch. III, 383.) Er widerlegt zuerst die von vornherein unwahrscheinliche Ansicht Pauling's, dass die Auflösung des Eisens vor sich gehe nach den Gleichungen:

$$3\,FeCl_3 = 3\,FeCl_2 + 3\,Cl;$$
$$Fe + 3\,Cl = FeCl_3$$

und ersetzt sie durch:

$$2\,Fe''' + Fe = 3\,Fe''.$$

(Die beigesetzten Striche bezeichnen die Zahl der positiven Ladungen.)

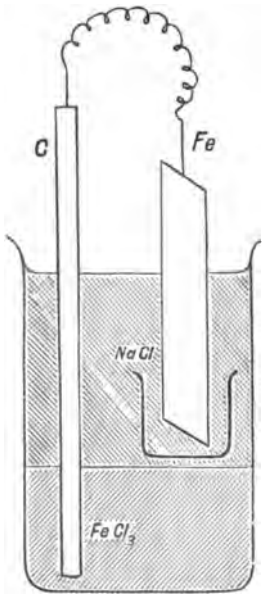


Fig. 46.

Das Zustandekommen des Stromes wäre demnach folgendermaassen aufzufassen:

Taucht man ein Stück Eisen in einen Elektrolyten, so gehen in Folge der Ionisationstension des Eisens Eisenatome als Ferroionen in Lösung. Dadurch wird das Metall negativ, die Lösung positiv geladen.

Um nun zu beweisen, dass sich das Eisen in der Kette Eisen-Eisenchlorid-Kohle bei Stromschluss einzig und allein nur zu Ferrosalz löst, nicht aber zu Ferrisalz, wurde folgendermaassen verfahren.

In ein grosses Becherglas wurde in der aus der Fig. 46 zu ersehenden Weise ein kleineres Becherglas auf einem Dreifuss aus Glas eingestellt. Dann wurde das kleine Becherglas ganz und das grosse zur guten Hälfte mit ausgekochter, fast gesättigter Kochsalzlösung gefüllt, darauf durch eine unten zur Spitze ausgezogene Trichterröhre so viel Eisenchloridlösung von 50 % eingegossen, dass sie den Boden des kleinen Becherglases fast erreichte. Als nach Stromschluss binnen 38 Minuten 0,193 Ampère-Stunden durch den Schliessungsbogen gegangen waren, hatte sich das Gewicht des Eisenbleches um 0,20 g verringert, während die theoretische Abnahme für Ferrosalzbildung 0,202 g, für Ferrisalzbildung aber nur 0,134 g beträgt. Das Eisen bildet also quantitativ nur Ferroionen. Dem-

entsprechend zeigte sich die spezifisch schwerere Eisensalzlösung, welche sich auf dem Boden des kleinen Becherglases angesammelt hatte, nicht andeutungsweise rothgelb, sondern nur schwach grünlich gefärbt, und eine mit der Pipette herausgenommene Probe gab mit Kalilauge den bekannten grünlich-weissen Niederschlag von reinem Eisenhydroxydul. Wären auch nur kleine Bruchtheile von Prozenten Eisenoxydsalz zugegen gewesen, so hätte dieser Niederschlag schmutzig dunkelgrün aussehen müssen.

Die Spannung dieses Elementes betrug, durch 92 Ohm geschlossen, etwa 0,85 Volt, und dieselbe Spannung erhält man, wenn man Kohle und Eisen direkt in Eisenchlorid taucht; dies stimmt überein mit Pauling's Angaben. Bei der Besprechung des Materialverbrauches seiner Zelle geht Pauling von der Annahme aus, dass chemische Umsetzungen nur nach Maassgabe der Stromlieferung vor sich gehen. Er taucht jedoch nicht nur die ableitende Kohle in die Eisenchloridlösung, sondern, da er das Diaphragma vermeiden will, auch das erregende Eisen. Das reinste, hier in Betracht kommende Eisen enthält nun immer neben dem Eisen in sehr feiner Vertheilung Kohlenstoff resp. Eisencarbide, und es wird hierdurch die Annahme nahe gelegt, dass sich schon eine Eisenplatte für sich allein beim Eintauchen in Eisenchloridlösung wie ein Konglomerat von Tausenden von kleinen Eisen-Eisenchlorid-Kohle-Elementen verhalten muss, die durch das Eisen selbst kurz geschlossen sind. Das Eisen muss sich also beim Einstellen in Eisenchloridlösung unter Reduktion der letzteren zu Chlorür rasch lösen, so dass in einem Pauling'schen Elemente viel mehr Eisen verschwinden würde als der Stromentnahme entspricht.

Das Experiment ergab die Richtigkeit dieser Ueberlegung; es wird schon ohne Stromentnahme Eisen gelöst unter Bildung von Eisenchlorür und bei Stromentnahme trifft nur $^1/_6$ des Gesammtverbrauches an Eisen auf die Stromlieferung, die übrigen $^5/_6$ auf nutzlose innere Umsetzung. Daraus folgt, dass die Pauling'sche Konstruktion des Eisen-Eisenchlorid-Kohle-Elementes weder so sparsam arbeitet noch so dauerhaft ist, als man auf den ersten Blick glauben könnte.

Ein Element mit zwei unangreifbaren Kohleelektroden bespricht kurz H. Pauling (Zeitschr. f. Elektroch. **3.** 332). Die Elektrolyte, Chlorwasser (vermuthlich salzsäurehaltig) und Natriumthiosulfat, sind durch eine Thonzelle getrennt. Die elektromotorische Kraft beträgt anfangs 0,64 V., sinkt nach 50 Minuten langem Kurzschluss auf 0,47 V. und erhält sich bei abermals 5 Stunden dauerndem Kurz-

schluss auf dieser Höhe; die Stromstärke bei Kurzschluss war 0,7 A. Eine eingehendere Untersuchung soll folgen.

C. W. Pullen hat eine neue Art von Braunsteinelement konstruirt (Engl. Pat. Nr. 16 069 von 1897). Ein Gefäfs *A* (Fig. 47) enthält einen Kohlenstab *D* in einem Brei *B* aus konzentrirter Schwefelsäure, fein gepulvertem Graphit, Braunstein und Retortenkohle; in der Mitte ist die Thonzelle *C* eingebettet, in welcher sich verdünnte Schwefelsäure *G* und der Zinkstab *F* befindet; das Ganze ist durch die Verschraubung *J* und die Kittmasse *E* dicht verschlossen. Die elektromotorische Kraft der Zelle ist 2,2 V.

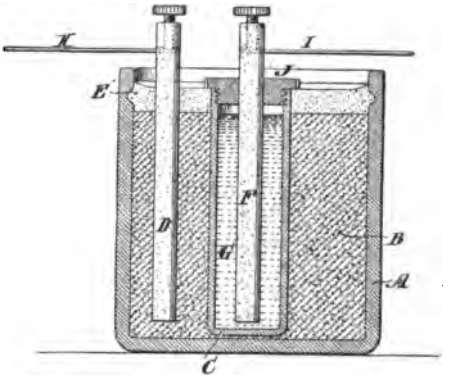


Fig. 47.

Falle's Element enthält einen Zinkpol in Chlorzink-Chlornatrium-Lösung und einen hohlen Kohlepol, gefüllt mit einem Konglomerate aus Alaun, Zinksulfat und Kaliumbichromat. In der englischen Patentschrift Nr. 22 142 von 1895 werden zwei Ausführungsformen dieses Elementes beschrieben, ein Flüssigkeits- und ein Trockenelement.

Zum Schlusse sei erwähnt, dass eine amerikanische Gesellschaft (The Burnham-Gethins Company, Boston) einen alten Bekannten als etwas Neues und Vorzügliches anpreist, nämlich das Daniell'sche Element, ohne irgendwelche grundsätzlichen Aenderungen, aber in anscheinend recht praktischer Ausführung. Die Zelle vereinigt in sich das gewöhnliche Daniell'sche Element und dessen von Callaud eingeführte Umformung, insofern als sie das Zink in einer Thonzelle enthält, die aber weit und nieder ist und nur in die obere Hälfte des Batterieglases eintaucht, während das Kupfer, mit Kupfervitriolkrystallen umschichtet, die untere Hälfte einnimmt, so dass die Thonzelle im Wesentlichen von Kupfervitriollösung unberührt bleibt; aus diesem Grunde führt das Element den auch dem Callaud-Elemente beigelegten Namen „Gravity Cell". Aus den beiden Abbildungen ist die Einrichtung leicht zu ersehen (Fig. 48 u. 49).

Das Element besitzt eine elektromotorische Kraft von 1,1 V., erzeugt bei Kurzschluss einen Strom von 2 A. und ist zu einer konstanten Stromlieferung von 60 bis 100 Milliampère während 1 bis $1^1/_2$ Jahren befähigt; es wird besonders empfohlen zum Laden von

kleineren Akkumulatorenbatterien, wohl mit Recht, denn zu diesem Zwecke haben sich in vielen Fällen die ähnlichen, aber einfacheren Elemente der deutschen Reichspost gut bewährt.

Bei **Trockenelementen** sind besonders wichtige Verbesserungen nicht zu verzeichnen und es genügt, die Neuerungen in die Patentliste am Schlusse des Abschnittes eizureihen.

Entsprechend der grossen technischen Wichtigkeit des Problemes, unmittelbar oder mittelbar **auf elektrochemischem Wege aus Kohle Elektricität zu erzeugen,** beschäftigen sich damit eine lange Reihe von Untersuchungen und Abhandlungen. Das Ziel lässt sich bekanntlich auf zwei Wegen erreichen: durch das Kohleelement oder durch das Gaselement; im ersten Falle macht man elektrisch leitende Kohle zur Lösungselektrode, lässt sie also die Rolle des Zinks im gewöhnlichen galvanischen Elemente spielen, im zweiten Falle verwendet man aus Kohlen leicht zu gewinnende reduzirende Gase (Wasserstoff, Kohlenoxyd, Leuchtgas) als Verbrauchsmaterial der unangreifbaren Anode, Luftsauerstoff oder ähnlich wirkende Gase als Verbrauchsmaterial an der unangreifbaren Kathode.

„Gravity Cell"

Fig. 48.

Fig. 49.

Im Jahrbuch der Elektrochemie für 1896 findet sich das Gebiet auf Seite 91—112 so eingehend besprochen, dass eine kurze Fassung diesmal um so mehr angezeigt erscheint, als wir dem Ziele eines praktisch brauchbaren Kohle- oder Gaselementes nur wenig näher gekommen sind. Ausserdem enthält die Zeitschrift für Elektrochemie **4.** 129—136 und 165—171 in einer Abhandlung „Elektricität direkt aus Kohle" eingehende, durch viele Abbildungen erläuterte Referate, welche die sonstige Litteratur des Gegenstandes dadurch in sehr werthvoller Weise ergänzen, dass sie besonders diejenigen aus den letzten Jahrzehnten stammenden Konstruktionen berücksichtigen, welche in den leichter zugänglichen Literaturquellen zum Theil garnicht, zum Theil nur flüchtig erwähnt sind, aber nunmehr ein erhöhtes Interesse gewonnen haben.

Sehr klare Darlegungen über die Wege, die zur Umwandlung der chemischen Energie der Kohle in elektrische eingeschlagen worden sind und eingeschlagen werden können, über die Fortschritte die gemacht worden sind und in nächster Zeit erwartet werden können, enthält ein Vortrag, welchen Dr. C. L. Weber im Elektrochemischen Verein gehalten hat. (Ref. in der Elektrotechn. Zeitschr. 1897, Heft 8.) Die Schlussbemerkung des Vortragenden trifft den Nagel auf den Kopf:

„Bei dem grossen Heer von Arbeitern, das heutzutage auf jedes einigermaassen wichtige Problem sich stürzt, muss man sich wundern, dass nicht exaktere Resultate vorhanden sind. Bei der grossen Wichtigkeit der Aufgabe wäre es sehr zu wünschen, wenn in der Richtung etwas energischer und vor Allem gründlicher vorgegangen würde; es wäre mindestens nothwendig, dass die wichtigsten von diesen bisher gemachten Vorschlägen einmal im Kleinen zunächst nachgeahmt und an der Hand der Theorie auf ihren überhaupt möglichen Nutzeffekt geprüft würden; auf diese Weise würde man wenigstens einigermaassen sehen können, welche von den Vorschlägen einige Aussicht auf Erfolg haben. Die Apparatur und die technischen Einzelheiten spielen ja bekanntlich bei derartigen Sachen auch eine sehr grosse Rolle, aber es ist doch immer leichter zu sagen, dass eine Sache, wenn sie im Kleinen geht, im Grossen gehen kann, als umgekehrt: wenn man garnicht weiss, ob sie überhaupt theoretisch möglich ist, dann ist natürlich die Ausführung im Grossen erst recht überflüssig. Die Lücken, die in dieser Richtung existiren, sind also ausserordentlich fühlbar."

Ueber neue Kohlenelemente ist wenig zu berichten. Nach W. E. Case (Electr. Eng. 10. März 1897) bildet in dem System Kohle | Hämoglobinlösung | Platin die Kohle die Lösungselektrode; sie wird durch den mittels Hämoglobin übertragenen Luftsauerstoff oxydirt. Die elektromotorische Kraft beträgt ursprünglich 0,06 V. und steigt durch Zusatz von Aetzkali auf 0,08 V.; nach 2—3 Tagen verliert das Element seine Wirksamkeit, weil das Hämoglobin sich zersetzt. Ein anderes von W. E. Case angegebenes Element mit Kohle als Lösungselektrode besteht aus Kohle und Platin in Schwefelsäure und wird durch Einwerfen von Kaliumchlorat in Gang gesetzt; es entsteht das sehr unbeständige Chlorperoxyd Cl_2O_5, welches unter Bildung von freiem Chlor die Kohle zu Kohlensäure oxydirt; die elektromotorische Kraft beträgt 1,3 V. und eine kleine Zelle liefert einen konstanten Strom von 0,4 A. Für praktische Zwecke ist der Apparat zu kostspielig und schon deswegen ungeeignet, weil leicht gefährliche Explosionen eintreten, worauf Case selbst hinweist.

Short U. S. A. P. Nr. 569 591 vom 13. Oktober 1896) hat das schon von Faraday in Vorschlag gebrachte Element, in welchem in geschmolzenem Bleioxyd ein Kohlepol als Lösungselektrode dient, zu verbessern gesucht.

In einem Gefässe *A* (Fig. 50—52) aus geeignetem (!) Materiale erhält man geschmolzenes Bleioxyd *D* als Elektrolyten. Als Anode taucht von

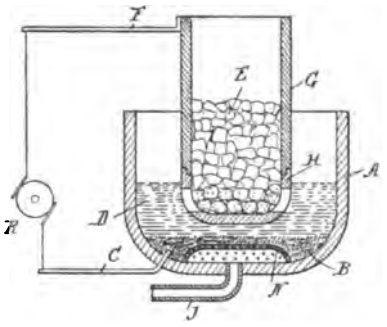


Fig. 50.

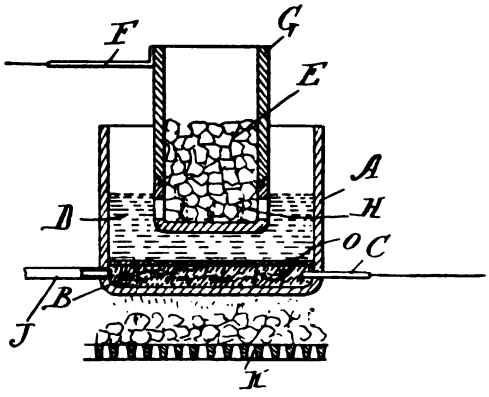


Fig. 51.

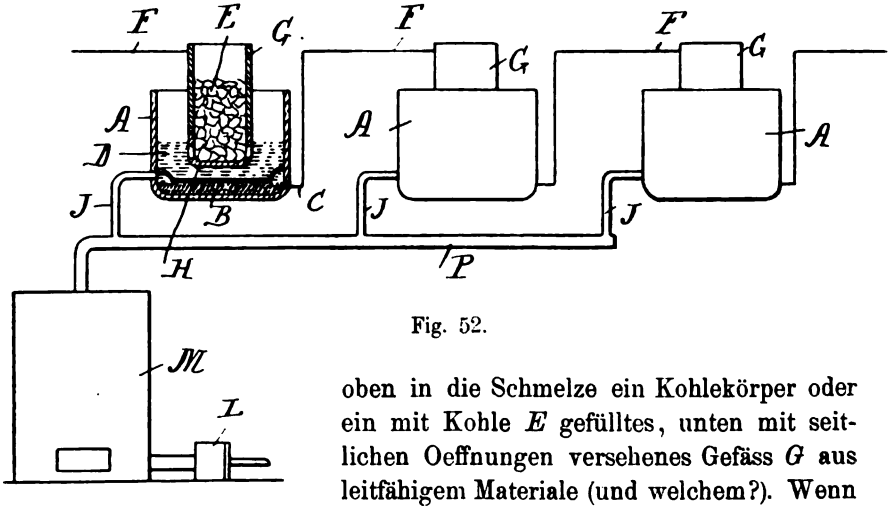


Fig. 52.

oben in die Schmelze ein Kohlekörper oder ein mit Kohle *E* gefülltes, unten mit seitlichen Oeffnungen versehenes Gefäss *G* aus leitfähigem Materiale (und welchem?). Wenn erwünscht (!), kann der untere in die Schmelze eintauchende Theil dieses Behälters auch aus nichtleitendem Materiale hergestellt werden, so dass, wie dies in den Abbildungen dargestellt ist, das Rohr *G* mit einem korbartigen Ansatze *H* versehen sein würde. Als Baumaterial für diesen Ansatz wird Thon (!) oder eine andere geeignete Substanz (!) genannt. Als Kathode der Zelle erhält der Erfinder am Boden des Gefässes *A* eine Schicht geschmolzenes Blei *B*. Durch

die Leitungen *F* und *C* wird das Element an einen Transformator *R* oder in einen anderen Stromkreis eingeschaltet.

Der Erfinder betont als sehr wesentliche Bedingung für eine vortheilhafte Durchführung seines Verfahrens, dass in das Blei oder sonstige geeignete Kathodenmetall Luft eingeblasen wird. Das Durchdrücken von Luft durch den Elektrolyten hält er für nicht wirksam genug; der Sauerstoff der Luft soll erst das Kathodenmetall oxydiren, und das aus diesem gebildete Oxyd soll dann als Oxydationsmittel zur Erhaltung des Elektrolyten dienen, der ja durch die an der Anode verbrennende Kohle sonst verbraucht werden würde. Zur Vertheilung der durch die Pumpe *L*, den Sammelbehälter *M* und die Rohre *P* und *J* den Zellen zugeführten Luft sind durchlochte Glocken *N* oder durchlochte Platten *O* in bezw. auf dem geschmolzenen Blei angeordnet.

Der Gedanke, den Sauerstoff der Luft an der Anode zunächst zu ionisiren, statt ihn, wie dies Jacques und andere vorschlagen, nur durch den Elektrolyten hindurch zu blasen, hat jedenfalls viel für sich; allein der Erfinder macht keine Angaben betreffs Ueberwindung der grossen praktischen Schwierigkeiten bei Konstruktion und Betrieb seines Elementes.

Wo bleibt die Asche der Kohlen, die doch bei guten Kohlensorten immerhin mit 6 % in Anrechnung gebracht werden muss? Oder will der Erfinder künstliche Kohlekörper verwenden? Ferner hat der Erfinder, wie oben durch verschiedene!! angedeutet wurde, noch geeignete Materialien für verschiedene Apparattheile, welche der Einwirkung des geschmolzenen Bleioxydes ausgesetzt sind, zu ersinnen.

Als eines der Beispiele für Konstruktionen von Kohleelementen, welchen man die Aussichtslosigkeit auf den ersten Blick ansieht, war schon im Jahrbuch für 1896 das Element von Jacques (U. S. A. P. Nr. 555 511) angeführt. Daraufhin die umfangreiche amerikanische Literatur des Jahres 1897 über diesen Gegenstand durchzulesen, macht einen sonderbaren Eindruck. Jacques selbst eröffnet den Reigen mit grossartiger Zukunftsmusik (Harpers Magazine, Dezember 1896); er bildet eine Elektricitätscentrale ohne Schornstein und Maschinen ab, sowie einen Ozeandampfer ohne Kessel und Dampfmaschine; sie sind beide ausgestattet mit seinem Kohleelement als Energielieferant. Vorher geht die schwindelhafte Behauptung, dass ein solches Element einen konstanten Strom von 150 A. bei 1 V. Spannung erzeuge, wenn es in nachstehender Weise eingerichtet sei. Fig. 53—54 zeigen das auseinandergenommene Element in etwa

0,09 natürlicher Grösse: ein eisernes Schmelzgefäss (Fig. 53), ein etwa 500 mm langer und 80 mm dicker Kohlestab (Fig. 54) und die Lufteinblasevorrichtung (Fig. 55), ein Eisenrohr mit einer unten angebrachten Hohlplatte, die mit seitlichen Lochungen versehen ist, bilden mit dem bekannten Elektrolyten, geschmolzenem Aetznatron, die wesentlichen Theile des Elementes.

Fig. 56 zeigt einen mit 6 hintereinandergeschalteten Elementen versehenen Ofen, dessen Batterie einen Motor treibt.

Fig 54.

Fig. 53.

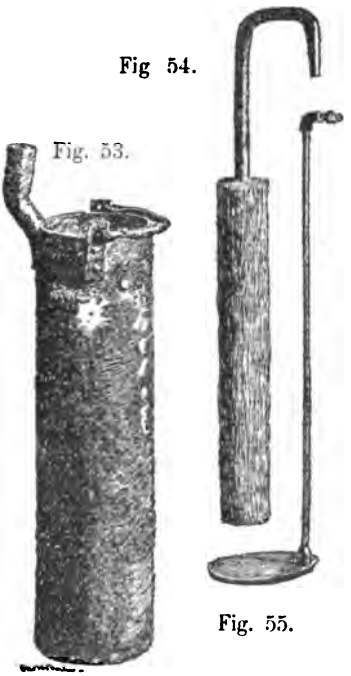


Fig. 55.

Inzwischen hat Jacques auch in Deutschland auf seine Erfindung ein Patent erlangt (D.R.P. Nr. 92327), trotzdem es dem bekannten Elektrotechniker Reed gelungen ist, nachzuweisen, dass in einer 13 Jahre älteren englischen Patentschrift (Engl. Pat. Nr. 1027 vom 26. Februar 1883) Ad. Archereau eine mit der Jacques'schen vollkommen identische Methode der Elektricitätserzeugung beschreibt. Unzweifelhaft hat sich Jacques ein nicht zu unterschätzendes Verdienst mit seinem technisch werthlosen Kohleelemente erworben durch die vielseitige Anregung zur Untersuchung der darin ablaufenden chemischen und elektrischen Prozesse. Die Ergebnisse der einschlägigen Arbeiten von Thomas Andrews und C. J. Reed sind bereits im Jahrbuche für 1896 (S. 105—112) ausreichend besprochen; beide zeigen übereinstimmend, dass die elektromotorische Kraft der Ketten mit geschmolzenen Aetzalkalien als Elektrolyten beim Ansteigen und Sinken sowohl wie beim Gleichbleiben der Temperatur sehr grosse und rasche, scheinbar regellose Aenderungen erleidet und dass die normalen Verhältnisse sich oft plötzlich umkehren. Andrews zieht daraus den Schluss, dass elektrochemische und thermoelektrische Kräfte gleichzeitig im Spiele sind, während Reed die beobachteten Erscheinungen ausschliesslich auf thermoelektrische Ursachen zurückgeführt wissen will, eine Ansicht, die sehr unwahrscheinlich ist und aus den Versuchen durchaus nicht mit Nothwendigkeit hervorgeht.

Auch in diesem Jahre hat sich Reed wiederholt über die Theorie der Jacques'schen Zelle geäussert (The Electrical World, 1897, 13 und Industries and Iron, 1897, 24). Er hält nicht mehr schroff daran fest, dafs keine elektrochemischen, sondern lediglich thermoelektrische Prozesse in dem Elemente ablaufen: da er aber weder weitere Versuche beibringt, noch zu einer Entscheidung oder neuen Auffassung kommt, brauchen wir uns nicht näher mit seinen Ausführungen zu befassen.

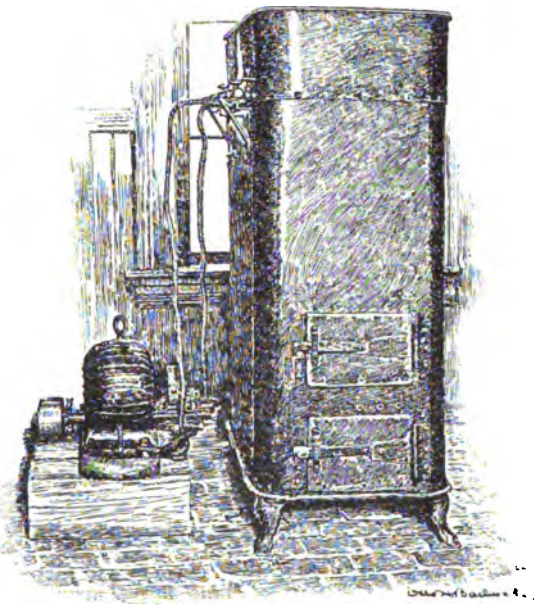


Fig. 56.

W. E. Case (The Electrician 1897, 697) bestätigt durch seine Versuche die Thatsache, dass die elektromotorische Kraft sowie die Stromlieferung des Jacques'schen Kohleelementes in unregelmässiger, geradezu launenhafter Weise schwankt und auf alle Fälle von der Temperatur abhängig ist; er nimmt im Wesentlichen elektrochemische Kräfte als wirksam an, verzichtet aber auf eine genauere Erklärung. Elihu Thomson fasst die Zelle als ein richtiges galvanisches Element auf, welches im geschmolzenen Aetzalkali eisensaures Alkali enthalte, das, durch die vereinte Wirkung von Alkali und Luft auf die Eisenelektrode in geringer Menge entstanden, durch die Kohle reduzirt und durch die eingeblasene Luft wiedererzeugt wird, somit die für die Oxydation der Kohle nothwendige Uebertragung des Sauerstoffs

bewirkt. Auch Anthony ist der Ansicht, dass die Elektrizität des Jacques-Elementes auf elektrochemischem Wege entsteht und die Wärmezufuhr keinen anderen Zweck hat, als die für das Eintreten der chemischen Reaktionen erforderliche Temperatur herzustellen und zu erhalten. Evans (Industries and Iron, 1897, 50) bespricht zwei, durch besondere Versuche nicht gestützte Hypothesen, welche geeignet sind, die Angabe von Jacques zu erklären, dass sein Element nur 32% der theoretisch zu erwartenden Energie liefert. Diese Hypothesen erscheinen deswegen überflüssig, weil die 32% nur auf dem Papier stehen; das Element von Jacques liefert überhaupt keinen längere Zeit konstanten Strom von nennenswerther Stärke.

Einig sind alle Autoren nur darin, was wohl Niemand heutzutage bezweifelt, nämlich dass die Erzeugung elektrischer Energie unmittelbar aus Kohle ein Problem von allergrösster Wichtigkeit ist. Man kann nicht behaupten, dass durch all diese Veröffentlichungen Klarheit über die im Kohleelemente verlaufenden Vorgänge geschaffen worden sei.

Sehr vortheilhaft hebt sich von der bisher in Betracht gezogenen Litteratur die Arbeit von C. Liebenow und L. Strasser über denselben Gegenstand ab (Zeitschr. f. Elektroch. 3, 353). Zuerst wurden von ihnen die Versuche Reeds wiederholt und im Allgemeinen ähnliche Resultate erhalten; allein nicht selten versagte das Experiment theilweise oder gänzlich, ohne dass anfangs die Ursache erkannt werden konnte.

Wurde z. B. in einem eisernen Tiegel Kali geschmolzen und ein Eisendraht in die Schmelze getaucht, so ergaben sich meistens Spannungen zwischen dem Draht und dem Tiegel, ganz wie die mit *Fe* bezeichnete Curve von Mr. Reed zeigt, welche Seite 123 des 3. Jahrganges dieser Zeitschrift wiedergegeben ist, d. h. es ergab sich anfänglich keine oder nur eine geringe Spannung; nach Verlauf von etwa einer halben oder einer ganzen Stunde (je höher die Temperatur, nach um so kürzerer Zeit) stieg dieselbe plötzlich auf etwa 1 Volt an, worauf dann später wieder ein plötzlicher Abfall eintrat und die Spannung nahezu Null wurde. Die Dauer der Periode höherer Spannung war sehr verschieden, es kam auch wohl vor, dass sie gänzlich ausblieb. War sie aber einmal verlaufen, so gelang es nie, sie zum zweitenmal hervorzurufen. Man mochte die Elektrode blank schaben oder durch eine neue ersetzen, man mochte der Schmelze Wasser zufügen oder sie erkalten lassen und von neuem erhitzen — die Spannung zwischen Draht und Tiegel blieb dauernd klein.

Ferner wurde der Versuch gemacht, zwei gekrümmte Gasrohre in die Schmelze zu tauchen, von denen das eine oder das andere vermittelst hindurchgeblasener Luft gekühlt werden konnte. Auch zwischen dem kalten und warmen Rohr wurden wohl, wenn auch selten, Spannungen bis zu 1 Volt beobachtet. War aber hinterher der Abfall eingetreten, so half keine noch so grosse Temperaturdifferenz, annähernd so hohe Spannungen wieder zu erzeugen.

Das Gelingen und Misslingen der Versuche schien hierbei mit einer Veränderung der Schmelze in Zusammenhang zu stehen, denn es wurde beobachtet, dass dieselbe während der ersten Zeit niedriger Spannung eine grünliche Farbe, mit dem Auftreten hoher Spannung eine dunkelbraune Farbe annahm, und dass in längere Zeit erhitzter, dunkler Schmelze Spannungsdifferenzen zwischen Draht und Tiegel

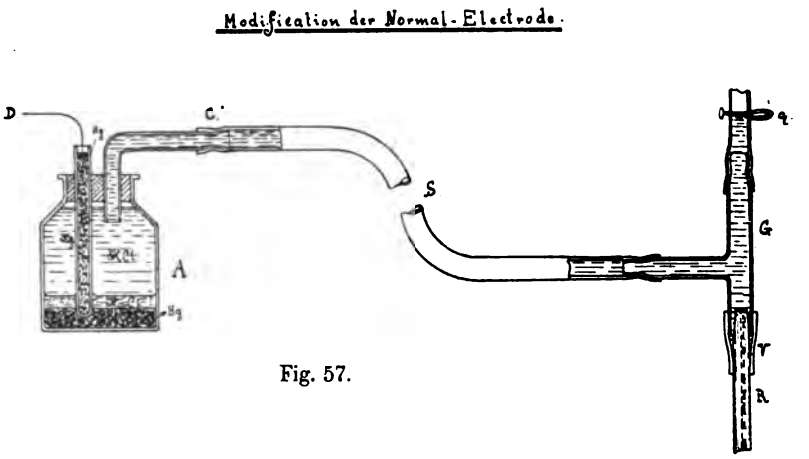


Fig. 57.

nicht mehr zu erzeugen waren. Die Analyse einer unwirksam gewordenen braunen Schmelze ergab auf ca. 580 Moleküle Aetzkali 1 Atom Eisen.

Aus den Versuchen ging hervor, dass wahrscheinlich eine Aenderung des Elektrolyten die Erscheinungen änderte. Ohne zunächst um die Natur derselben sich zu kümmern, wurde erstrebt, zuerst die mit dieser Aenderung etwa verbundenen Veränderungen der Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt zu bestimmen. Zu diesem Zwecke diente eine Ostwald'sche Normalelektrode. Anfangs ergaben sich einige Schwierigkeiten, da kein poröses, nicht leitendes Material, welches statt des von Ostwald angegebenen hakenförmig gebogenen Glasrohres in die Schmelze eintauchte, den Angriff derselben auch nur während einer Versuchsdauer aushielt. Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es dadurch diese Schwierigkeiten zu

umgehen, dass der poröse Körper nur jedes Mal während der Messung für ganz kurze Zeit in die Schmelze eingetaucht wurde. Unter diesen Umständen genügte ein 15 bis 20 cm langes Pfeifenrohr R (Fig. 57), dessen Oeffnung verschlossen und welches in der durch die Figur angedeuteten Weise mit der Normalelektrode verbunden war. Vermöge seiner Porosität nimmt dasselbe aus dem von der Chlorkaliumlösung erfüllten oberen Theil G genügend Feuchtigkeit auf, um leitend zu bleiben. Im Uebrigen ist die Figur wohl an sich verständlich.

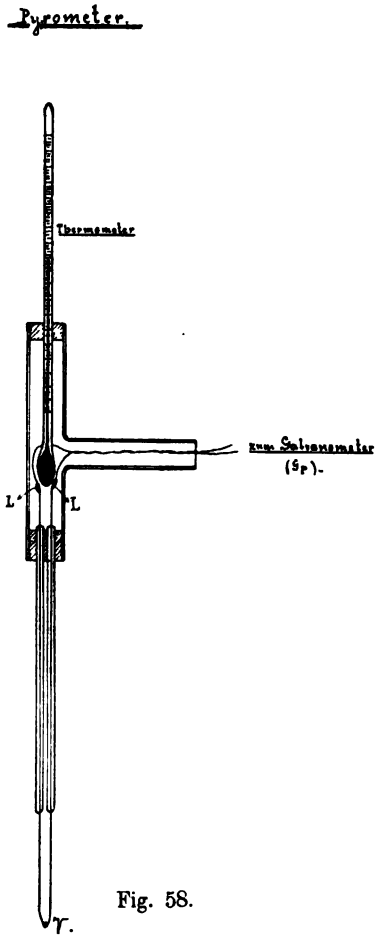


Fig. 58.

Die Messung der Potentialdifferenz gegen die Normalelektrode geschah nach der Kompensationsmethode. Als Nullinstrument erwies sich für diesen Zweck ein Ostwald'sches Kapillarelektrometer als vollkommen ausreichend. Den Hülfsstrom lieferte ein Akkumulator; die Spannung selbst wurde an einem vorher geaichten Siemens'schen Torsionsgalvanometer abgelesen. Das System gestattete, die Hundertstel Volt noch schnell und bequem zu bestimmen, was für den vorliegenden Zweck als völlig genügend bezeichnet werden darf.

Die Temperatur der Schmelze wurde mit einem Thermoelement von Keiser und Schmidt (Platin und Platiniridium) bestimmt, dessen eine Löthstelle V (Fig. 58) in die Schmelze eintauchte. Die Figur zeigt die Führung der Drähte, welche durch Glasröhren zunächst bis in die Nähe eines Thermometers gingen, das, durch eine Glashülle geschützt, die Temperatur der anderen Löthstellen L abzulesen gestattete.

Alle etwaigen Aenderungen der Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyten bei annähernd gleicher Temperatur mussten so gefunden werden, und auf diese kam es hier allein an.

Zuerst wurde das **Eisen** untersucht.

Der zu messende Eisenstab befand sich dabei in geschmolzenem Aetzkali, das in einem Eisentiegel durch einen Bunsenbrenner erhitzt wurde. Die Ablesungen sind in Fig. 59 nach der Zeit graphisch dargestellt. Die ausgezogene Curve zeigt die Spannung zwischen dem Eisen in der Schmelze und dem als Normalelektrode dienenden Quecksilber. Die gestrichelte Curve giebt die Temperatur wieder.

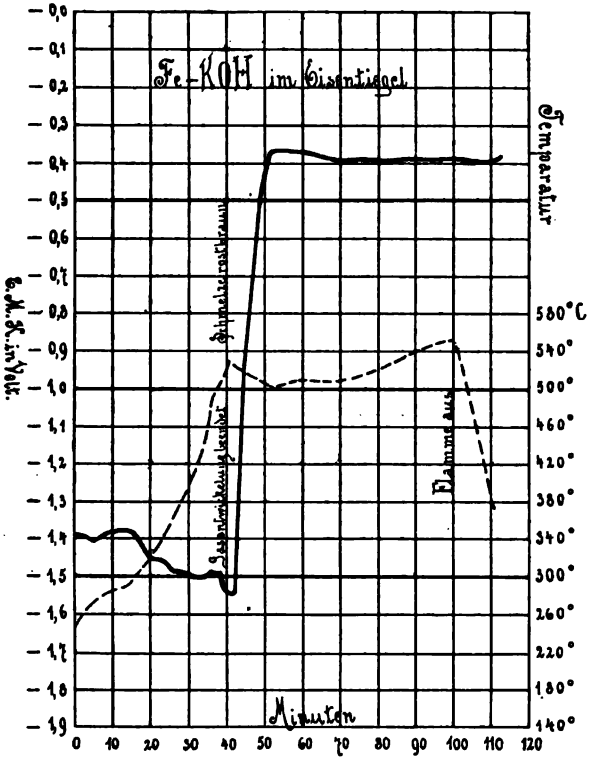


Fig. 59.

Während der ersten 40 Minuten, während welcher die Temperatur von 242° auf 524° ansteigt, fällt die E. M. K. von — 1,41 auf — 1,54 Volt, ändert sich also verhältnissmässig sehr wenig. Während dieser Zeit entwickelte der Eisenstab in der Schmelze lebhaft Wasserstoff, verhielt sich also wie eingetauchtes Zink. Nach diesen 40 Minuten, in welchen die Schmelze eine grünliche Farbe besass, ging die Farbe plötzlich in Dunkelbraun über. Gleichzeitig fiel die Temperatur der Schmelze, obgleich an dem Brenner nichts geändert

wurde — ein Zeichen, dass die Reaktion im Tiegel mit Wärmeabsorption verbunden war. Die Spannung des Eisenstabes stieg um dieselbe Zeit rapide um nicht weniger als 1,17 Volt.

Auf der so erreichten Höhe von etwa — 0,4 Volt gegenüber dem Quecksilber verblieb die Spannung des Eisenstabes während der noch eine Stunde fortgesetzten Versuchsdauer, selbst nachdem die Flamme gelöscht und die Schmelze von 557 auf 373° abgekühlt war.

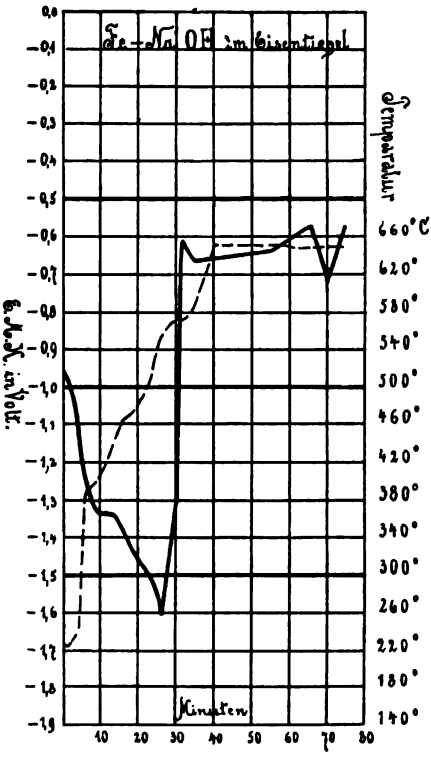


Fig. 60.

Man konnte die Schmelze jetzt beliebig lange erhitzen, abkühlen, Wasser hinzufügen und wieder erhitzen, ohne dass der eingetauchte Eisenstab oder neue Eisenstäbe eine wesentlich andere Spannung als die genannte von — 0,4 Volt gegenüber der Quecksilberelektrode zeigten.

Hieraus geht hervor, dass das Eisen in der Schmelze zu verschiedenen Zeiten zwei verschiedene Spannungen annimmt, die sich um mehr als ein Volt von einander unterscheiden.

Diese Eigenschaft des Eisens, unter Umständen eine andere Spannung anzunehmen, ist eine allbekannte. Taucht man Eisen in verdünnte Salpetersäure, so löst es sich und steht in der Spannungsreihe etwa zwischen Zink und Blei; taucht man es dagegen in genügend konzentrirte Salpetersäure, so löst es sich bekanntlich nicht mehr und nähert sich in der Spannungsreihe dem Platin.

Ebenso ist es auch hier. So lange die Schmelze das Eisen löst, ist dasselbe stark negativ; sobald sie aber die braune Farbe annimmt, löst sie dasselbe nicht mehr; das Eisen wird vielmehr, wie in der Salpetersäure, passiv. Dass es hier ebenfalls die oxydirende Wirkung des Elektrolyts ist, welche das Eisen passiv macht, wird später gezeigt.

Nun erklärt sich auch leicht Reed's Beobachtung. Da der Sauerstoff der Luft die Oxydation des gelösten Eisens in der Schmelze bewirkt, so erlangt dieselbe zunächst die oxydirende Eigenschaft an der Oberfläche, in welche der Stab eintaucht; dieser wird daher passiv. Der Tiegel wird jetzt von der oxydirenden Schicht allerdings auch berührt, aber zunächst nur an den Rändern; in seinen tieferen Theilen ist er noch Lösungselektrode und bewirkt daher eine schnelle Reduktion der seinen Rand bespülenden Schmelze. Er behält infolge dessen zunächst seine Spannung bei, so dass zwischen ihm und dem Stab Differenzen von circa 1 Volt so lange auftreten, bis die Schmelze bis zum Grunde mehr oder weniger sauerstoffhaltig wird, worauf dann auch der Tiegel in den passiven Zustand übergeht, so dass von da ab wesentliche Potentialdifferenzen zwischen ihm und dem Stabe nicht mehr vorkommen.

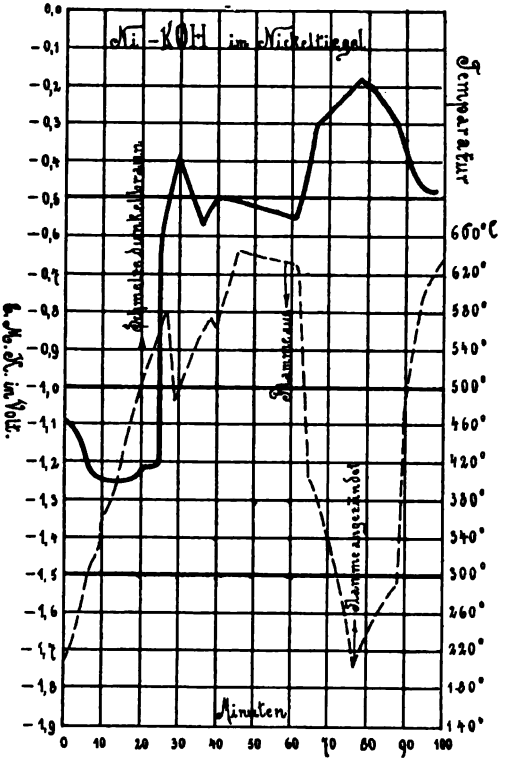


Fig. 61.

Der obige Versuch wurde mit Natron an Selle von Kali wiederholt (Fig. 60). Das Resultat ist im Ganzen dasselbe; nur ist die Abhängigkeit der Spannung des Eisens von der Temperatur, so lange es noch gelöst wird, viel bedeutender, was vielleicht mit dem Wassergehalt der Schmelze zusammenhängen mag. Die Ablesungen am passiven Eisen sind in ihrem letzten Theil etwas unregelmässig; doch können Zweifel über den allgemeinen Verlauf der Curve nicht entstehen.

Nach dem Obigen beträgt also die Spannungsdifferenz zwischen dem Eisen und der Ostwald'schen Elektrode in der Kalischmelze bei etwa 500°

$$\pi = -0{,}38 \text{ Volt.}$$

Auch beim **Nickel** findet man dieselben Eigenschaften. Fig. 61 zeigt den Verlauf der Messungen, aus denen ferner hervorgeht, dass hier die Spannung des passiven Nickels bedeutend von der Temperatur abhängt.

Die Spannung des passiven Nickels gegen die Quecksilberelektrode beträgt hier:

$$\pi = -[0{,}432 + 0{,}000966\ (t - 500)].$$

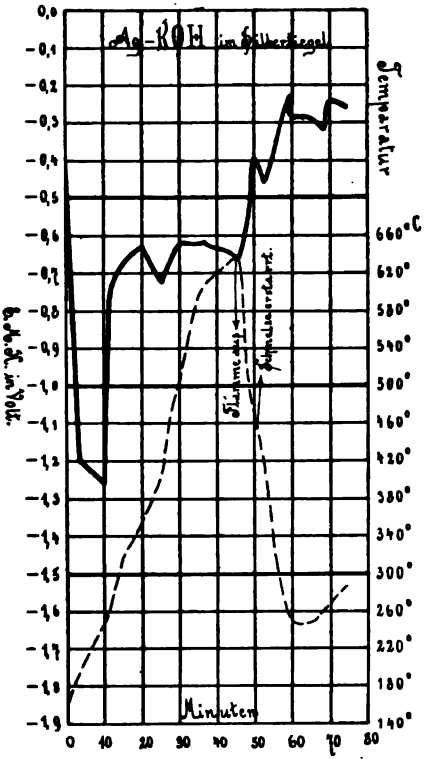


Fig. 62.

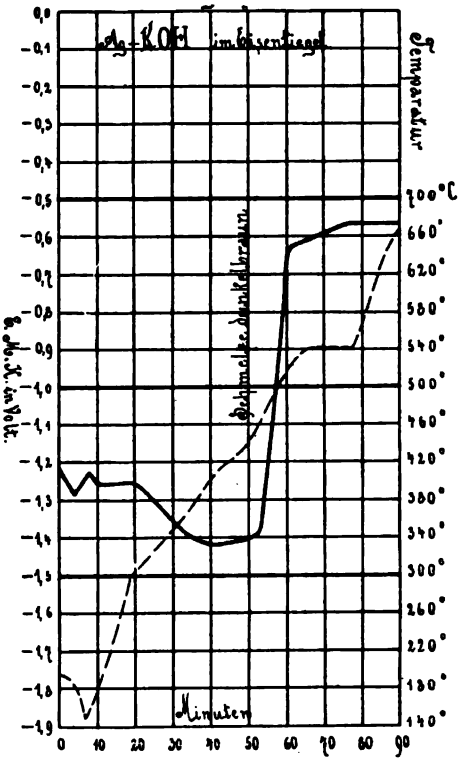


Fig. 63.

Kalihydrat wurde im Silbertiegel geschmolzen, in welches ein **Silberdraht** eintauchte. Fig. 62 giebt die Resultate.

Nach der ersten Ablesung sank die Spannung bedeutend, nämlich auf — 1,2 Volt. Das Silber löste sich zu dieser Zeit in der Schmelze. Zehn Minuten später stieg die Spannung plötzlich auf — 0,62. Ein weiterer Anstieg erfolgte, als durch Erlöschen der Flamme die Temperatur schnell fiel. Auch das Erstarren der Schmelze unter 400° änderte hierin nichts.

Noch ausgeprägter zeigte der Siberdraht sein zweifaches Verhalten im Eisentiegel (Fig. 63).

Die Spannung desselben blieb hier 60 Minuten tief, bis die Farbe der Schmelze in Dunkelbraun überging, worauf dieselbe schnell bis — 0,55 Volt anstieg.

Ganz anders als die untersuchten drei Metalle verhielt sich die Kohle. Aus den angestellten Versuchen geht hervor, dass die-

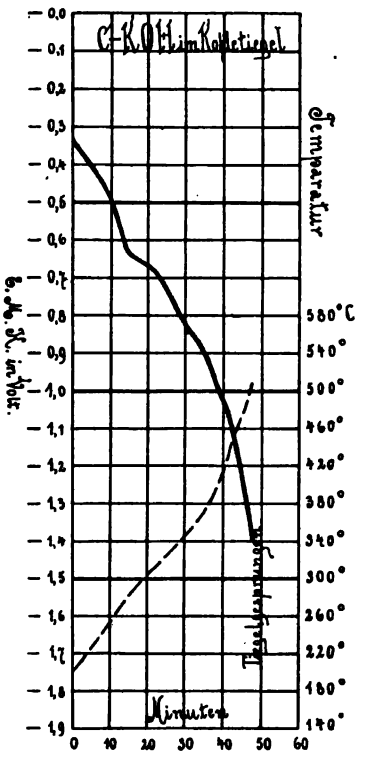


Fig. 64.

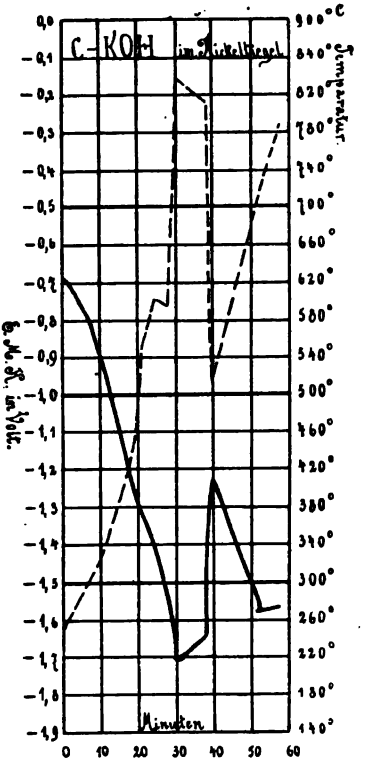


Fig. 65.

selbe im geschmolzenen Kalihydrat nur einen einzigen Zustand zeigt und hierbei den sich lösenden Metallen gleicht, einerlei ob die Kalischmelze frisch ist oder im Eisentiegel bereits die dunkle Farbe angenommen hat. Die Kohle löst sich hierbei langsam in der Schmelze, wobei die letztere in kohlensaures Kali übergeht.

Hierbei ist der Einfluss der Temperatur auf die Spannung der Kohle ein sehr grosser.

So werden z. B. die in einem Kohletiegel angestellten Messungen (Fig. 64) vorzüglich durch die Formel:

$$\pi = -[1{,}32 + 0{,}003266\,(t - 500)]$$

wiedergegeben. Es muss jedoch hinzugefügt werden, dass ausser der Temperatur noch ein weiterer Umstand einen nicht unbeträchtlichen Einfluss auf die Spannung der Kohle zu haben scheint. Vergleicht man nämlich die weiteren in Fig. 65 dargestellten Resultate, so findet man, dass dieselben nur annähernd durch obige Formel wiedergegeben werden.

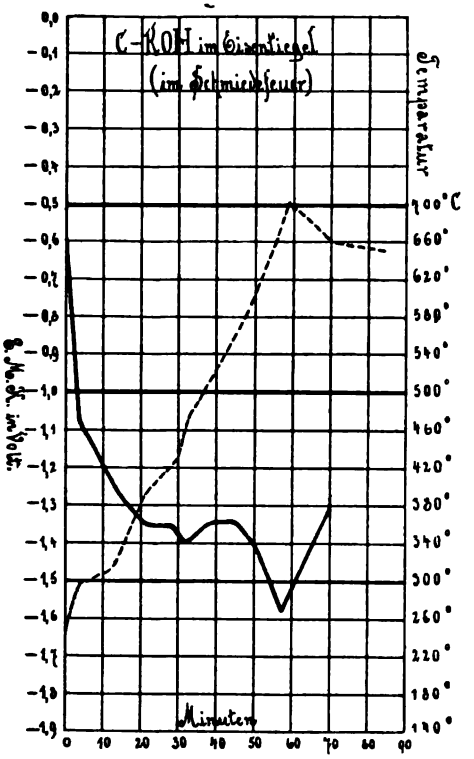


Fig. 66.

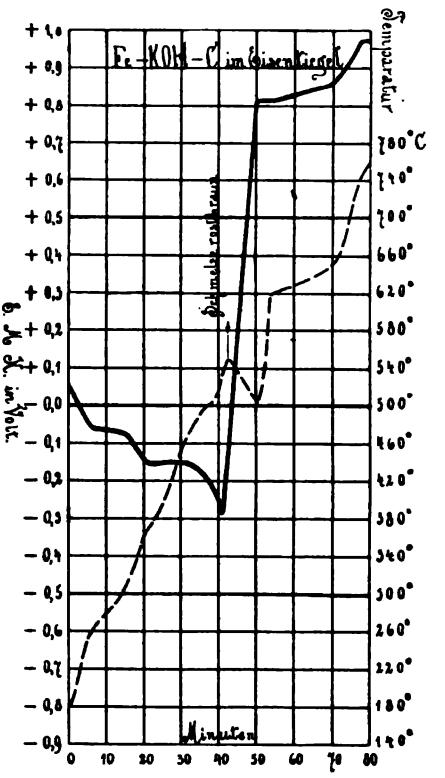


Fig. 67.

Diese Abweichungen, sowie die weit grösseren, welche Fig. 66 zeigt, mögen zum Theil in Verunreinigungen der Kohle ihren Grund haben; doch ist dies nicht sehr wahrscheinlich, da stets dieselbe Sorte sehr homogener Bogenlampenkohlen verwendet wurde.

Nicht ausgeschlossen erscheint dagegen ein Einfluss des Wassergehaltes des Elektrolyten.

Jedenfalls ergaben die Ablesungen nach längerem Erhitzen des Aetzkalis stets langsam ansteigende Werthe für die Kohle.

Stellen wir die bis dahin gewonnenen Resultate zusammen, so ergiebt sich für die Temperatur von 500° in Kalihydrat die Spannung relativ zur Quecksilberelektrode:

	aktiv:	passiv:
für Eisen	— 1,5 Volt	— 0,38 Volt,
„ Nickel	— 1,2 „	— 0,43 „
„ Silber	— 1,4 „	— 0,6 „
„ Kohle	— 1,32 bis — 1,12 Volt.	—

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass man mit Hülfe einer Schmelze, in der die Metalle passiv werden, durch gleichzeitiges Eintauchen von Kohle ein Element konstruiren kann, welches bei 500° C. gegen 1 Volt Spannung besitzt, wie ein solches bekanntlich durch den Amerikaner Jacques in seinem **Eisenkohleelement** bereits verwirklicht ist.

In einem Eisentiegel wurde Kalihydrat geschmolzen, in welches ein Kohle- und ein Eisenstab gleichzeitig eintauchten. Das Element wurde in gewöhnlicher Weise über dem Bunsenbrenner erhitzt und Temperatur und E. M. K. zwischen Eisen und Kohle in gewöhnlicher Weise gemessen.

In Fig. 67 zeigt die ausgezogene Linie die E. M. K. des Elements, wobei die Ordinaten positiv aufgetragen sind, wenn das Eisen gegenüber der Kohle positiv war, dagegen negativ, wenn seine Spannung niedriger war, als die der Kohle.

Wie man sieht, besitzt das Eisen anfangs die niedrigere Spannung, während in dem Augenblick, in welchem die Farbe der Schmelze ins Dunkelbraune übergeht, und ein kurzer Temperaturrückgang den Eintritt der Reaktion anzeigt, das Eisen passiv wird und dann die Kohle um 0,8 V. in der Spannung übertrifft, eine E. M. K., die sich durch weitere Steigerung der Temperatur auf nahezu 1 V. erhöht.

Für das hier gemessene Eisenkohleelement ergiebt sich:

$$\pi = 0{,}815 + 0{,}00105\ (t - 500).$$

Ganz ähnlich gestaltet sich die Erscheinung im Nickeltiegel mit Kohle und Nickelstab (Fig. 68).

Der Zeitpunkt, in welchem das Nickel passiv wird, kennzeichnet sich deutlich durch den Temperaturrückgang und die dunkle Farbe der Schmelze. Das bereits vorher erfolgte starke Anwachsen der Spannung erklärt sich durch das schnelle Sinken der Spannung der Kohle mit steigender Temperatur, eine Erscheinung, die beim

Eisen im vorigen Versuch offenbar durch ein gleichzeitig erfolgtes Sinken der Spannung des Eisens kompensirt war.

Das hier gemessene Nickelkohleelement ergiebt die E. M. K.:

$$\pi = 0{,}6067 + 0{,}0012916\ (t - 500).$$

Es ist bereits oben erwähnt, dass die dunkelbraun gefärbte **Schmelze** im Eisentiegel Eisen enthielt und zwar in nicht sehr erheblichen Mengen. Eine genaue chemische Analyse, in welcher Oxydationsstufe sich dieses Eisen in Lösung befand, erschien daher nicht leicht. Infolge dessen wurde nur versucht, mit Hülfe von Oxydations- und Reduktionsmitteln die Wirkung der Schmelze willkürlich abzuändern und so zu zeigen, dass dieselbe offenbar durch Sauerstoffaufnahme die passiv machende Eigenschaft erhält.

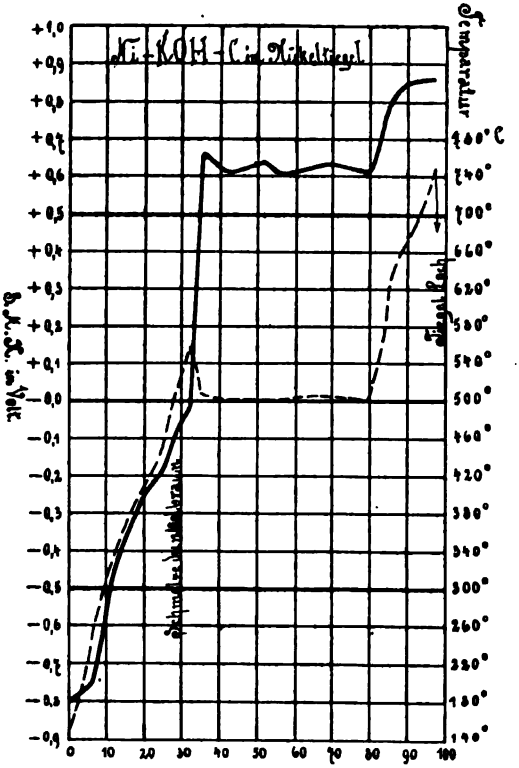


Fig. 68.

Der Eisentiegel eines Eisenkohleelementes wurde zu diesem Zwecke geschlossen und der Deckel mit einem Zuleitungs- und einem Ableitungsrohre versehen, durch welches verschiedene Gase eingeleitet werden konnten, sodass die Oberfläche der Schmelze nur mit diesem Gase in Berührung kam. Fig. 69 zeigt das Ergebniss, als Leuchtgas durch die Rohre hindurchstrich. Die mit *Fe—C* bezeichnete Curve giebt die E. M. K. des Elements, die mit *C* und *Fe* bezeichnete die Spannung der Kohle resp. des Eisens gegen die Normalelektrode. Der Tiegel wurde hierbei 4 Stunden lang erhitzt, ohne dass die Passivität des Eisens eingetreten wäre; dasselbe blieb vielmehr während der ganzen Zeit negativ gegenüber der Kohle.

Als hierauf die Luft durch die Rohre geleitet wurde, trat in kurzer Zeit der passive Zustand des Eisens ein.

Der Versuch wurde später in der Weise wiederholt, dass in schnellerer Abwechslung Leuchtgas, Luft, Sauerstoff, Wasserstoff und Schwefelwasserstoff die Rohre durchstrichen. Das Ergebniss (Fig. 70)

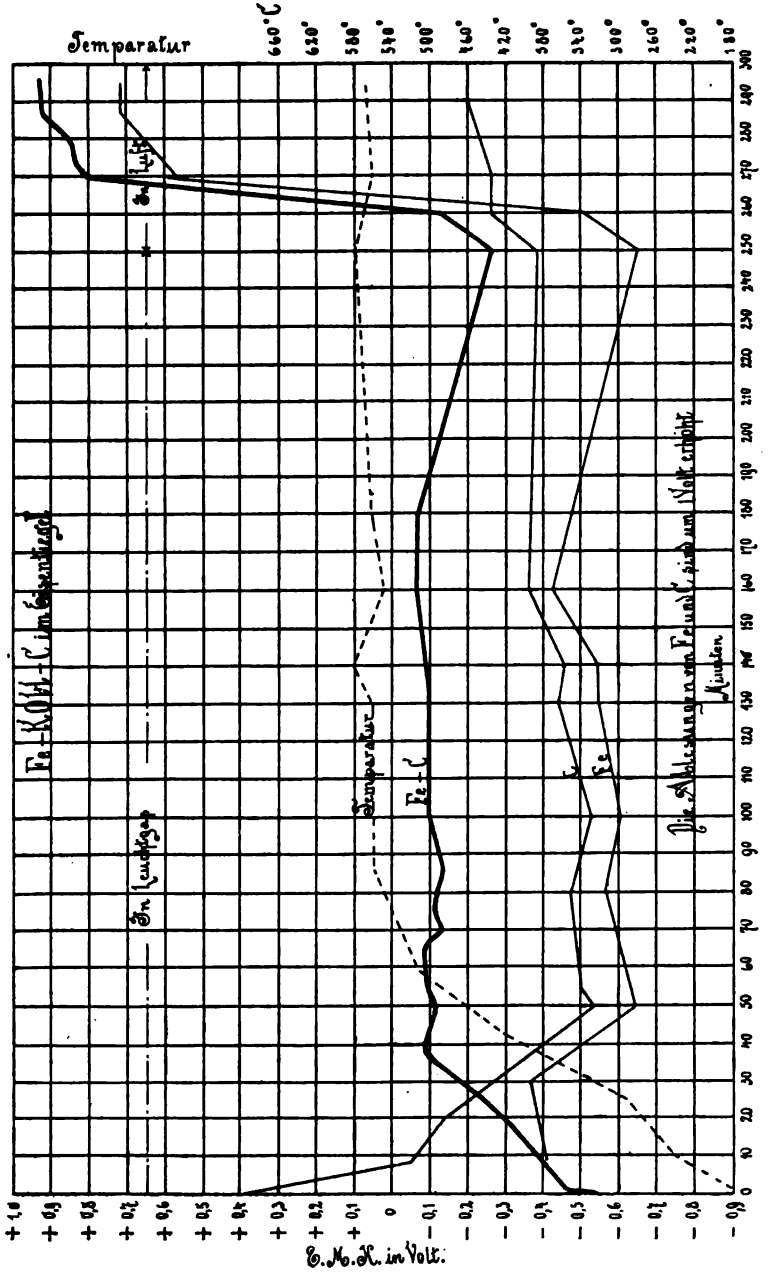


Fig. 69

ist völlig eindeutig: Luft und Sauerstoff bewirken den passiv machenden Zustand der Schmelze, während Wasserstoff und Schwefelwasserstoff ihn aufheben.

Hieraus darf man schliessen, dass die gelösten Metalle in hoch oxydirtem Zustand es sind, welche der Schmelze die passiv machende Eigenschaft verleihen.

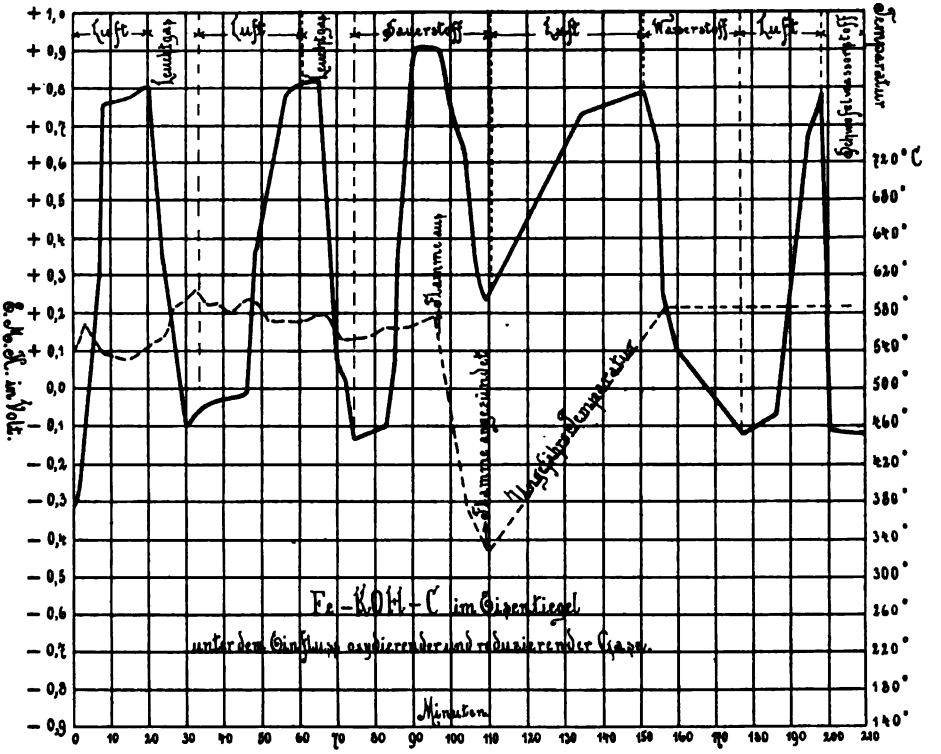


Fig. 70.

Da diese Verbindungen nur in geringer Menge in der Schmelze vorhanden waren, so war vorauszusehen, dass bei **Stromentnahme** die Metallelektrode leicht polarisirt werden müsse, und der Versuch hat diese Vermuthung völlig bestätigt. Ein Eisen- oder Kohleelement wurde, nachdem die Spannung auf 0,92 V. gestiegen war, zunächst durch einen Widerstand von 100 Ohm, dann durch einen solchen von 10 Ohm geschlossen. Während sich hierdurch die Spannung der Kohlen nicht wesentlich änderte, fiel die des Eisens alsbald fast vollständig ab, wie Fig. 71 näher zeigt.

Nach dem Vorigen ist aber ohne Weiteres klar, dass man durch hinreichendes Einleiten von Luft das Eisen wieder depolarisiren kann, wie dies bekanntlich ebenfalls bereits durch Mr. Jacques ausgeführt wurde. Die eingeleitete Luft seines Elementes dient daher nicht, wie Mr. Reed meint, nur zur Abkühlung der einen Elektrode, sondern thatsächlich als depolarisirendes Oxydationsmittel.

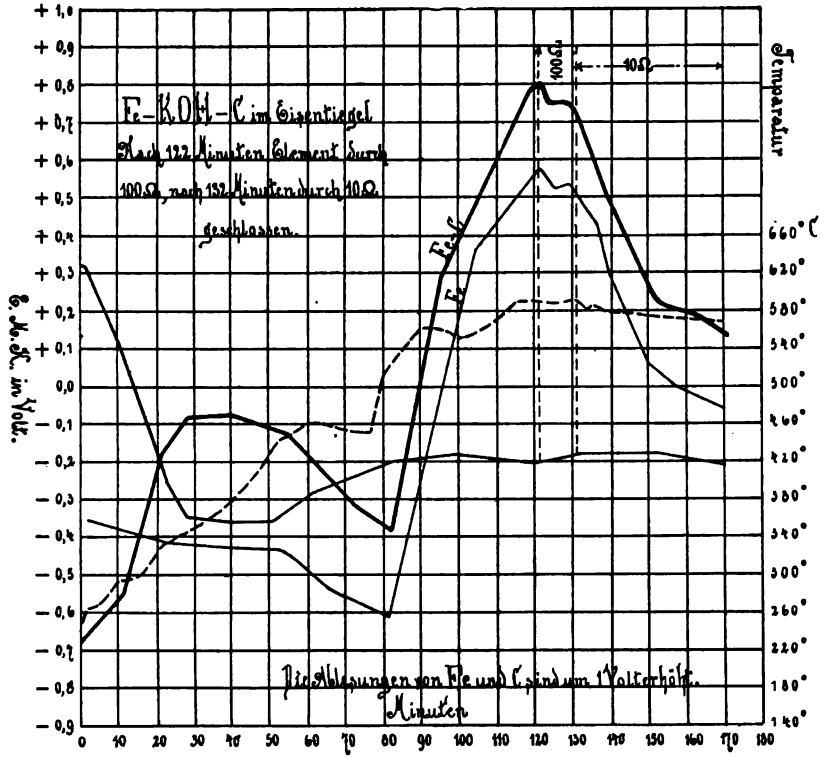


Fig. 71.

Anmerkung. In Fig. 71 ist versehentlich die Bezeichnung derjenigen Kurve, welche die Spannung der Kohle gegen die Normalelektrode wiedergiebt, durch den Buchstaben *C* fortgelassen.

Die Vorgänge im Kohleelement basiren somit einerseits darauf, dass die Kohle in geschmolzenen Aetzalkalien (auch im Aetzbaryt) sich löst, wie das Zink in Kalilauge, d. h. positive Ionen aussendet, andererseits auf der am Eisen und einigen anderen Metallen längst bekannten Erscheinung der Passivität, welche, da hier auch das Silber dieselbe zeigte, eine viel allgemeinere Eigenschaft der Metalle zu sein scheint, als bisher angenommen wurde. Im Lichte der Ionentheorie

ist die Passivität aufzufassen als ein durch das Auftreten mehr oder weniger löslicher negativer, sauerstoffreicher Ionen an der Metallelektrode bedingter Zustand.

Durch diese Arbeit von Liebenow und Strasser hat somit die Wirkungsweise des vielbesprochenen Jacques-Elementes und ähnlicher Kombinationen die längst erwünschte Aufklärung erfahren

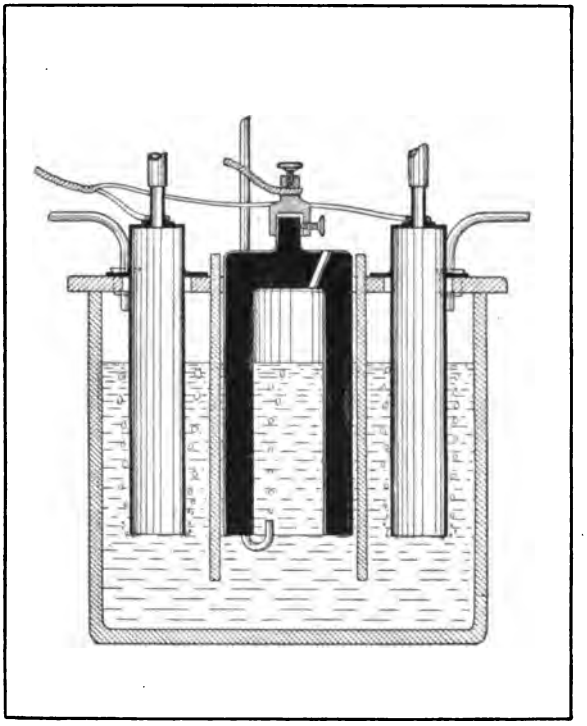


Fig. 72.

Ein bestimmter Hinweis, wie nun etwa technisch verwerthbare Kohleelemente herzustellen wären, ist damit natürlich noch nicht gegeben.

Ungefähr ebenso liegen die Verhältnisse beim Gaselemente, wo man gleichfalls praktisch noch nicht weit über die Leistung der altbekannten Grove'schen Gasbatterie hinausgekommen ist.

Das von W. Borchers konstruirte Gaselement (Bericht über die I. Jahresversammlung der Deutschen Elektrochem. Gesellsch. 1894, 24) hatte seiner Zeit vielseitige Aufmerksamkeit erregt sowie zu zahlreichen Versuchen, Prüfungen und Aeusserungen dafür und dagegen Veranlassung gegeben. Ueber die Entwickelung dieses Apparates

macht Borchers nunmehr interessante Mittheilungen (Zeitschr. f. Elektroch. 4, 42). Die ursprüngliche Zelle bestand aus einem Glastroge, welcher durch zwei nicht bis auf den Boden reichende Glasplatten in drei unten miteinander verbundene Zellen geschieden war. Die äusseren Zellen enthielten je ein Kupferrohr zum Einleiten des Leuchtgases, während in der Mittelzelle ein Kohlecylinder zur Aufnahme der Luft hing (Fig. 72).

Trotz all seiner Schwäche erfüllte dieser Apparat doch die Grundbedingung für die Konstruktion galvanischer Elemente: nämlich die räumliche Trennung der elektrochemisch unter einander in Wirksamkeit zu bringenden Stoffe, wie es das Schema veranschaulicht (Fig. 73).

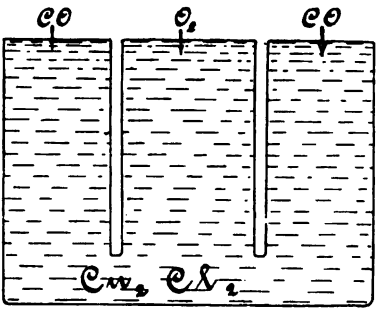


Fig. 73.

Thonzellen und andere Diaphragmen sind zur Trennung von Anoden- und Kathodenraum unbrauchbar, da sie keine genügende Trennung gewährleisten. Inzwischen war der Vorwurf geäussert worden, der elektrische Strom des Elementes rühre nicht von einer Oxydation des Kohlenoxydes, sondern von in Lösung gehendem Kupfer her. Wenn Jemand beim Arbeiten mit einer derartigen Zelle wirklich eine Auflösung von Kupfer beobachtet hatte, so konnte dies nur daher rühren, dass in dem Apparate gegenüber der Kohlenoxydabsorption und Oxydation auf der einen Seite die Sauerstoffabsorption und Kupferchloridbildung auf der anderen Seite nicht mit hinreichender Sicherheit geregelt werden konnte. Um diesem Mangel abzuhelfen und vor allem eine Beschleunigung der Kohlenoxydabsorption herbeizuführen, wurden bewegliche oder feststehende Elektroden konstruirt, deren Flächen in stetem Wechsel mit dem zu lösenden Gase und dem Lösungsmittel in Berührung kamen.

Beispiele solcher Apparate bieten die Fig. 74, 75, 76 und 77. Die hier verwandten Drehkörper sind dieselben wie die der Gasuhren; sie wurden durch das Gas selbst betrieben. Fig. 75 und 77 stellen thatsächlich eine des Zählwerkes beraubte Gasuhr dar, welche mit einem zur Aufnahme der Kathode bestimmten kommunizirenden Behälter versehen war.

Die in den Fig. 78, 79, 80 und 81 abgebildeten Elektroden waren feststehend angeordnet.

In den Apparaten 78, 79 und 80 arbeiteten die aus drei Metallschalen gebildeten Glocken als Gasheber, indem sie sich abwechselnd mit Gas und Flüssigkeit füllten.

Die Elektroden in Fig. 81 sind nach dem Prinzip der Laugenzirkulation von Gebrüder Borchers in Goslar konstruirt: einfache Platinrohre, oben und unten offen, etwa in der Mitte mit mehreren Oeffnungen versehen und an Drähten so aufgehängt, dass sie etwa

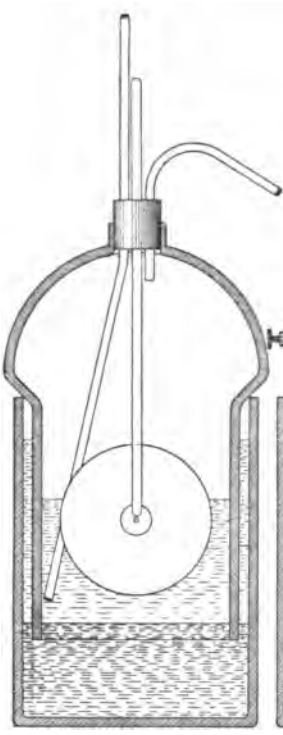


Fig. 74.

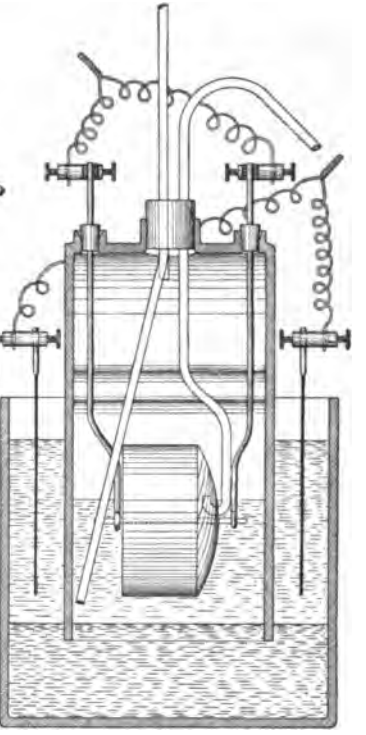


Fig. 75.

bis zur Mitte in die Flüssigkeit eintauchen. Bläst man durch ein spitz ausgezogenes Glasrohr Gase in ganz feinem Strahle in die Flüssigkeit ein, so dass die in dem Rohre stehende Flüssigkeitssäule mit kleinen Gasbläschen angefüllt ist, so wird das Volumgewicht der mit Gasbläschen durchsetzten Flüssigkeitssäule geringer, als das der übrigen Lösung. Erstere steigt also in dem Rohre, fliesst durch die Oeffnungen über, während unten fortwährend frische Lösung nachdringt.

Alle diese Vorrichtungen verursachten eine lebhafte Bewegung des Elektrolyten: für die Gasabsorption sehr günstig; leider aber

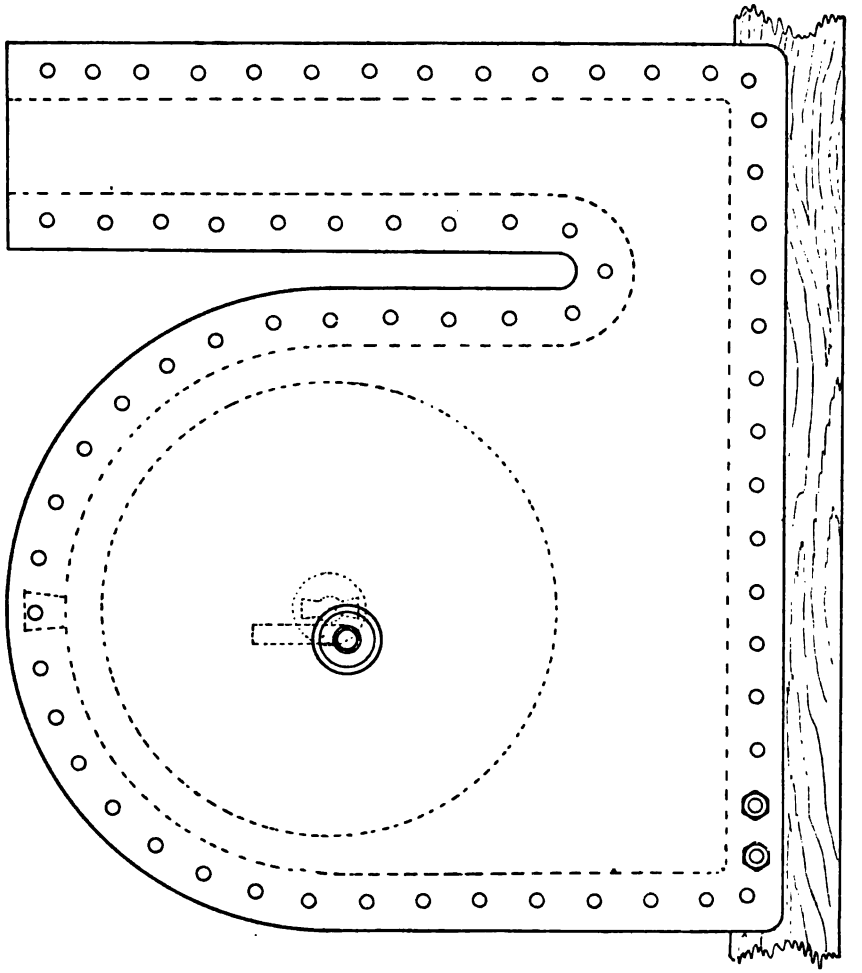


Fig. 77.

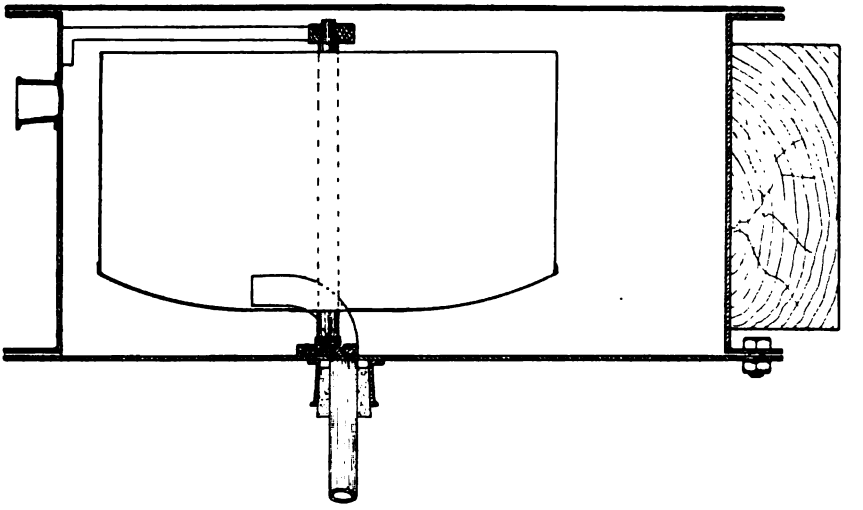


Fig. 76.

auch günstig für die höchst unerwünschte Vermischung der an den verschiedenen Elektroden sich bildenden Lösungsprodukte. Es waren nun thatsächlich zwei direkt sich entgegenstehende Bedingungen in einem Apparate zu erfüllen. Die Beschleunigung der Gasabsorption forderte gebieterisch eine lebhafte Bewegung des Elektrolyten; die nicht minder wichtige räumliche Trennung der wirksamen Betandtheile der Lösung forderte möglichste Ruhe der Flüssigkeitskörper.

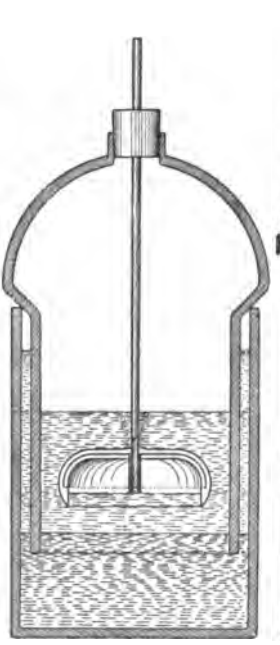


Fig. 78.

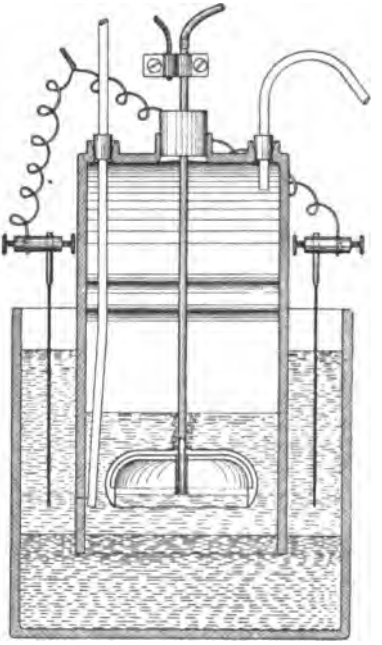


Fig. 79.

Beide Bedingungen schienen dadurch erfüllbar, dass beide Flüssigkeiten durch einen gelatinirten Elektrolyten, z. B. Wasserglas mit Salzsäure, getrennt wurden, wie dies die Fig. 74, 75, 78, 79 und 80 andeuten. Die Glocken, unter denen die Elektroden angeordnet sind, tauchen in den gelatinirten Elektrolyten ein und damit waren die beiden scheinbar unvereinbaren Forderungen zwar erfüllt, zugleich aber auch der innere Widerstand der Apparate unzulässig hoch geworden.

Angeregt durch die günstigen Erfahrungen bei der Elektrolyse von Alkalisalzlösungen mit Quecksilber als Zwischenelektrode ersetzte nun Borchers die Gelatineschicht durch Quecksilber, wobei sich folgende Möglichkeiten eröffneten:

1. Brachte man in beide Zellen Metallsalzlösungen, und leitete unter eine Glocke Kohlenoxyd, Wasserstoff und dergleichen Gase, welche bekanntlich im Stande sind, manche Metalle aus ihren Lösungen zu fällen, so würde man dadurch in den Stand gesetzt werden, das ausfallende Metall durch das Quecksilber hindurch in die äusseren Zellen überzuführen und hier niederzuschlagen. Selbst wenn man in einigen Fällen noch eine geringe elektromotorische

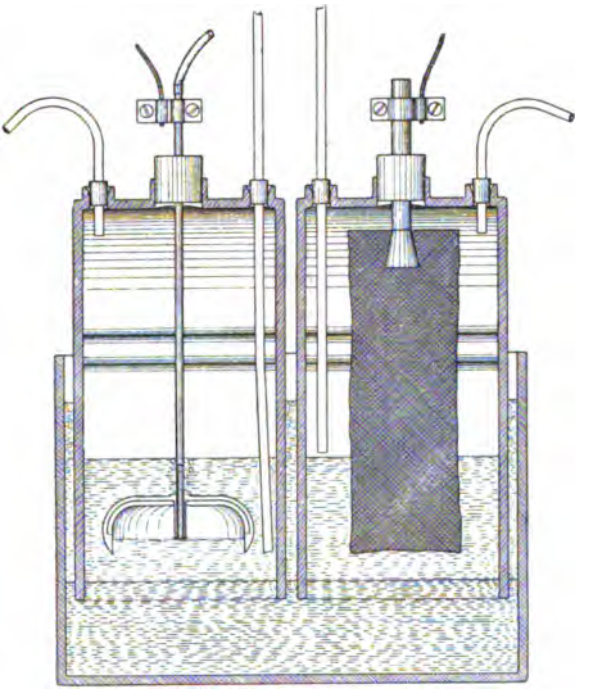


Fig. 80.

Kraft hätte aufwenden müssen, so liess sich hierauf unter Umständen eine Methode der Fällung und Scheidung von Metallen aus ihren Lösungen stützen.

2. Hielte man dagegen in der Kathodenzelle eine schwache Säurelösung und führte hier Luft oder Chlor ein, so konnte man einen Uebergang von Metall aus der Anodenzelle durch das Quecksilber in die Kathodenzelle unter Stromerzeugung erwarten.

Beide Versuchsrichtungen ergaben aber praktisch so kärgliche Resultate, dass auch in diesem Falle es sich nicht lohnt, auf Einzelheiten einzugehen. Speziell die letzteren Versuche waren mit Rücksicht darauf unternommen, die bei der elektrolytischen Alkali- und

Chlorgewinnung auftretenden und über kurz oder lang lästig werdenden Mengen von Wasserstoff und Chlor unter Rückgewinnung eines Theiles der für die Alkaligewinnung aufgewandten elektrischen Energie, auf Salzsäure zu verarbeiten. Dazu war besonders der Apparat in Fig. 80 bestimmt gewesen. In der linken Glasglocke befand sich eine Metallsalzlösung, auf der unten abschliessenden Quecksilberschicht schwimmend. Durch die Gasheberelektrode wurde Wasserstoff geleitet. Unter der rechten Glasglocke hing eine Kohleelektrode in mit einigen Tropfen angesäuertem Wasser. Hier wurde Chlor eingeleitet. In dem Anodenraume (links) sollte sich unter Zerlegung des betreffenden Metallsalzes Säure bilden, während sich in dem Kathodenraume (rechts) das betreffende Salz stets wieder zurückbilden musste, wenn das Metall aus dem Anodenraume durch das Quecksilber hierher wanderte. Das Resultat blieb, wie gesagt, weit hinter den Erwartungen zurück, womit jedoch keineswegs die prinzipielle Richtigkeit des Apparates angezweifelt werden soll.

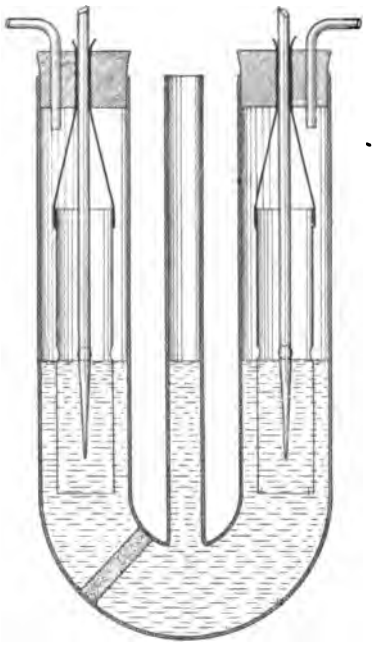


Fig. 81.

Wurde in den durch Fig. 74, 75, 78 und 79 dargestellten Elementen Kohlenoxyd bezw. Leuchtgas benutzt mit Kupferchlorür als Elektrolyten, während in den Aussenzellen Blei- oder Mangansuperoxydelektroden in verdünnter Schwefelsäure sich befanden, so liessen sich grössere elektromotorische Kräfte, etwa 0,5 V., nachweisen.

Besondere Erwähnung verdient ein Versuch, wo unter der Glasglocke (Fig. 74, 75, 78 und 79) ammoniakalische Kupferchlorürlösung gebracht und Leuchtgas eingeleitet wurde, ohne zunächst die Elektroden in das äussere Gefäss einzuhängen. Das ganze Glockeninnere und was darunter war, bedeckte sich in kurzer Zeit mit metallischem Kupfer. Sobald aber die äusseren Superoxydelektroden eingehängt und zwischen beiden Kurzschluss hergestellt war, wurde die Glasglocke wieder klar, das Kupfer wanderte in das Quecksilber und durch dasselbe in die verdünnte Schwefelsäure.

Praktisch war mit dieser Kette noch nicht viel gewonnen, denn ammoniakalische Kupferchlorürlösung vielleicht unter grossen Ammoniakverlusten zu zerlegen, dafür einen schwachen Strom und eine Kupfersulfatlösung zurückzuerhalten, war kein erfreuliches Ergebniss; aber sie wies doch den endlich eingeschlagenen Weg zum Besseren.

Bleisuperoxyd ist durch Luftsauerstoff nicht leicht regenerirbar und insofern für ein Gaselement wenig geeignet. Dagegen lässt sich Mangansuperoxyd sehr leicht regeneriren, wie das berühmte Weldon-Verfahren der Braunsteinregeneration aus den bei der Chlorgewinnung

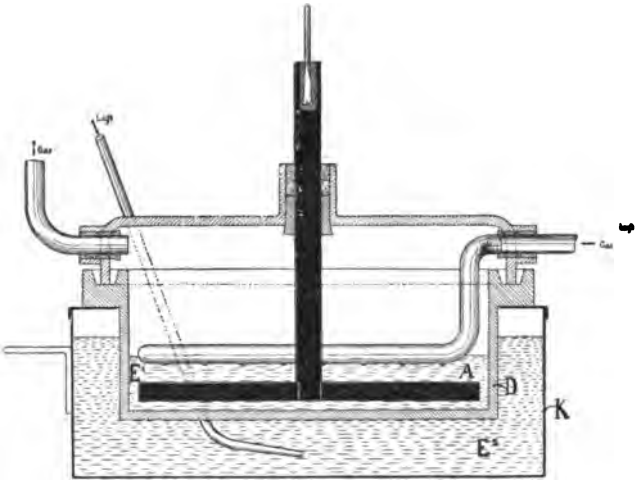


Fig. 82.

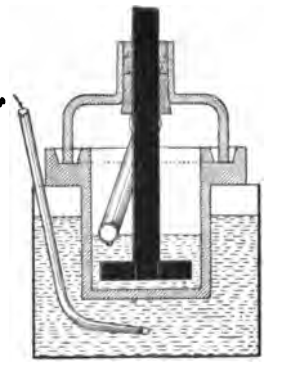


Fig. 83.

fallenden Manganchlorürlaugen durch Kalk und Luft beweist. Fällt man Manganchlorürlaugen mit einem Ueberschusse von gelöschtem Kalk und leitet bei mässiger Temperatur Luft durch diesen Schlamm, so geht das zuerst entstandene $Mn(HO)_2$ schnell in MnO_2 über. Und damit hat man ein Ionisirungsmittel für den Luftsauerstoff, wie es ausserdem nur wenige giebt.

Unter Beibehaltung von Kupferchlorür für die Lösung der Kohlengase wurde das in den Anodenzellen aus Kupferchlorür und Sauerstoff sich bildende Kupferchlorid ersetzt durch sogenannten Weldonschlamm, Mangansuperoxyd in basischer Chlorcalciumlösung.

Jetzt war allerdings ein poröses Diaphragma zur Scheidung von Anoden- und Kathodenraum nöthig, jetzt erfüllte es aber auch seinen Zweck. Der Sauerstoffüberträger war ein fester in einer Flüssigkeit vertheilter Körper, und es war nun ein Leichtes, dafür

zu sorgen, dass sich an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten im Diaphragma unlösliche aber ionendurchlässige Niederschläge bildeten, welche eine Vermischung der Reagentien verhinderten.

Der für die letzten Versuche von Borchers verwendete Apparat ist wieder sehr einfach geworden: Ein eiserner oder bleierner Kasten K (Fig. 82 und 83) enthält den Weldonschlamm E^2, eine eingehängte Thonzelle D enthält die Kupferchlorürlösung E^1. Hier bildet eine auf einen Kohlestab aufgesetzte Kohleplatte A die Elektrode. In den Anodenraum wird nach wie vor Kohlengas, in den Kathodenraum Luft eingeleitet. Letzteres kann man auch unterlassen. Man arbeitet in diesem Falle mit dem Elemente, so lange es Strom liefert, hebt dann die Thonzelle heraus, und schickt nun unter mässiger Erwärmung einen kräftigen Luftstrom durch den mit etwas frischem Kalkbrei versetzten Schlamm, bis er wieder regenerirt ist.

Tabelle I enthält einige Messresultate mit diesem Elemente. Als Lösungen dienten in der Thonzelle: 80 g Kupferchlorür, 100 g Salmiak, 50 g Schwefelsäure, mit Wasser auf 500 ccm gebracht. Im Kathodenraume wurde hier, wie in den folgenden Fällen stets Weldonschlamm gehalten.

Tabelle I.

Aeusserer Widerstand Ohm	E. M. K. Volt	Stromstärke Ampère
100	0,610	0,0100
90	0,600	0,0100
80	0,600	0,0100
70	0,600	0,0100
60	0,600	0,0100
50	0,600	0,0150
40	0,590	0,0175
30	0,580	0,0200
20	0,580	0,0300
10	0,550	0,0600
5	0,500	0,1000
2,5	0,400	0,1900
1	0,225	0,3400
0,5	0,070	0,4200

Die folgenden Tabellen bringen Messergebnisse, welche unter sonst gleichen Bedingungen mit Lösungen erhalten wurden, die kein so grosses Lösungsvermögen für Kohlenoxyd besassen, deren gelöster Bestandtheil aber ganz wie Kupferchlorür höher oxydirbar war. Der Unterschied in den hier erzielten elektromotorischen Kräften gegen

die obigen Ergebnisse ist sehr auffällig. In allen folgenden Fällen waren die Mengen der gelösten Substanz stets der ursprünglich angegebenen Menge Kupferchlorür äquivalent unter Beibehaltung des erwähnten Flüssigkeitsvolums und des Säurezusatzes.

Tabelle II: Zinnchlorür ($Sn Cl_2$):

Tabelle II.

Aeusserer Widerstand Ohm	E. M. K. Volt	Stromstärke Ampère
100	0,400	kaum messbar
50	0,380	0,0100
25	0,365	0,0175
20	0,350	0,0200
10	0,320	0,0350
5	0,280	0,0600
2,5	0,180	0,0900
0,5	0,017	0,1700

Tabelle III: Manganchlorür ($Mn Cl_2$):

Tabelle III.

Aeusserer Widerstand Ohm	E. M. K. Volt	Stromstärke Ampère
100	0,175	kaum messbar
50	0,170	
30	0,160	
20	0,150	0,020
10	0,125	0,025
5	0,110	0,030
2,5	0,080	0,040
0,5	0,010	0,100

Tabelle IV: Mangansulfat ($Mn SO_4$):

Tabelle IV.

Aeusserer Widerstand Ohm	E. M. K. Volt	Stromstärke Ampère
100	0,260	0,010
50	0,250	0,012
30	0,240	0,015
20	0,230	0,020
10	0,200	0,030
5	0,170	0,040
2,5	0,090	0,050
0,5	0,008	0,080

Tabelle V: Ferrosulfat ($FeSO_4$):

Tabelle V.

Aeusserer Widerstand Ohm	E. M. K. Volt	Stromstärke Ampère
100	0,080	sehr schwach
50	0,075	
25	0,070	
20	0,070	
10	0,050	
5	0,035	

Selbverständlich wurde im ersten Falle bei Anwendung von Kupferchlorürlösungen durch Anwendung zweier Platin- oder Kohleelektroden der Nachweis geführt, dass keine der im üblichen Apparate verwendeten Elektrodensubstanzen (C, Pb, Fe) an der Stromerzeugung betheiligt war.

Es liegt nun noch der Einwand sehr nahe, dass die erhaltenen Ergebnisse auf Rechnung des Neutralisationsvorganges zwischen Kalk und Säure zu setzen seien, umsomehr als die Wirksamkeit des Elementes davon abhängt, dass der Inhalt der einen Zelle sauer, der anderen alkalisch ist. Daher wurde in die Thonzelle verdünnte Säure, in das äussere Gefäss, eine Porzellanschale, mit Kalkmilch angerührtes basisches Chlorcalcium gebracht und mit zwei grossen Platinelektroden Messungen ausgeführt. Tabelle VI zeigt den geringen Antheil eines etwaigen Neutralisationsstromes an den Wirkungen des ersten Versuchs.

Tabelle VI.

Aeusserer Widerstand Ohm	E. M. K. Volt	Stromstärke Ampère
100	0,0350	kaum messbar
50	0,0350	
20	0,0340	
10	0,0340	0,010
5	0,0325	0,015
3	0,0310	0,020
2,5	0,0300	0,030
1,5	0,0260	0,040
0,5	0,0070	0,060

Und nun bleibt noch die wichtige Frage zu beantworten: Finden an der einen oder anderen Elektrode wirklich die erwarteten Oxydationen statt? Wandern Sauerstoff, oder vielmehr HO-Ionen

zur Anode, oder welche anderen Vorgänge bilden die Grundlage dieses Elementes?

Füllt man die Thonzelle mit verdünnter Schwefelsäure, die äussere Zelle, wie zuvor, mit Mangansuperoxydschlamm, senkt in die Thonzelle eine grosse Platinplatte ein und stellt Kurzschluss zwischen dieser und dem Blei- oder Eisenkasten her, so bedeckt sich die Platinplatte sofort mit Sauerstoffbläschen. Also es wird der in die äussere Zelle eingeblasene Luftsauerstoff durch die Manganverbindungen in HO-Ionen übergeführt, die nach der Anode wandern und dort in Wasser und Sauerstoff zerfallen; man kann also nicht nur ohne Elektricitäts- oder Wärmaufwand unter Vermittlung von Mangansuperoxyd aus Luft reinen Sauerstoff erhalten, sondern aus diesem Vorgange sogar noch einen kleinen Energieüberschuss in Form von Elektricität entnehmen, wie Tabelle VII zeigt.

Tabelle VII.

Aeusserer Widerstand Ohm	E. M. K. Volt	Stromstärke Ampère
100	0,340	kaum messbar
50	0,300	0,010
20	0.280	0,015
10	0,250	0,025
5	0,210	0,040
2,5	0,160	0,080
1,5	0,130	0,100
0,5	0,125	0,170

Unter diesen Umständen schien es ausser Zweifel, dass in der Thonzelle kräftige Oxydationen sich ausführen liessen und die leicht oxydirbaren Bestandtheile der gasförmigen Brennstoffe Sauerstoff aufnehmen und damit zugleich depolarisirend, also die elektromotorische Kraft des Elementes erhöhend wirken würden. Wurde doch auf Zusatz von Bromkalium oder Jodkalium zu der verdünnten Schwefelsäure bei diesen Versuchen sofort Brom oder Jod ausgeschieden.

Um schliesslich die Frage zu beantworten, was für ein Oxydationsprodukt aus den Kohlengasen entstände, stellte Borchers in der Erwartung einer reichlichen Bildung von Kohlensäure den in Fig. 84 veranschaulichten Apparat zusammen.

Das Leuchtgas passirte zuerst einen mit frischem Aetznatron gefüllten Apparat *R*, dann die mit Barytwasser gefüllte Flasche *B*, welche anzeigen sollte, ob das Gas wirklich kohlensäurefrei war. Letzteres ging nun durch das Element und endlich wieder durch

die mit Barytwasser gefüllten Flaschen *C* und *D* Hier entstand zwar bald eine Trübung von Bariumcarbonat, aber die Menge desselben stand nicht im Entferntesten im Einklange mit derjenigen, welche man aus dem im Leuchtgase enthaltenen Kohlenoxyde erwarten durfte.

Aber trotz der geringen Kohlensäuremenge, die erhalten wurde, fand keine Oxydation des Kupferchlorürs zu Kupferchlorid statt. Es mussten sich also noch andere Reaktionen abgespielt haben, von denen ja bei Verwendung eines so bunten Gemisches von Kohlenstoffverbindungen und freiem Wasserstoff, wie es im Leuchtgase vorliegt, kein Mangel ist. Und auch für das Kohlenoxyd gab es ja

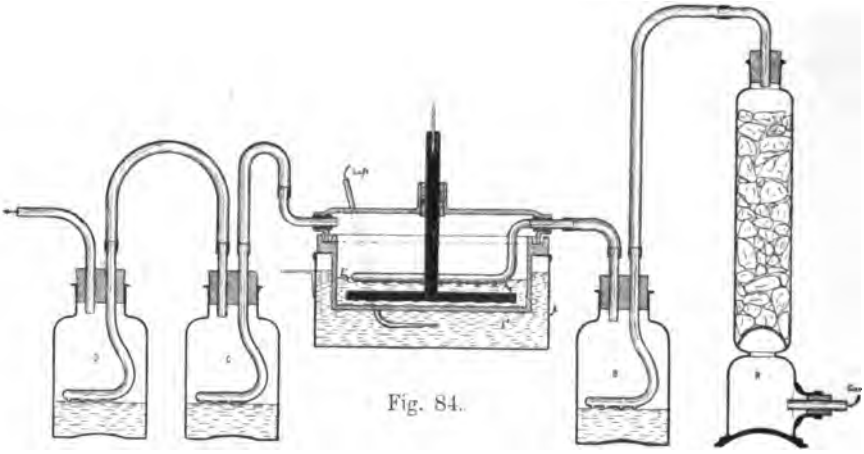


Fig. 84.

noch ein zweites bisher nicht in Betracht gezogenes Oxydationsprodukt, die Oxalsäure, welche denn auch bald nachgewiesen wurde. Die Ermittlung dieser Säure und damit der Reaktion:

$$2\,CO + 2\,OH = H_2\,C_2\,O_4$$

klärte endlich die Ursache für die geringe Kohlensäurebildung und die geringe Stromausbeute auf, eröffnete aber gleichzeitig die Aussicht auf eine Anzahl von Reaktionen, welche für den Organiker jedenfalls von grösstem Interesse sein werden.

In Anbetracht des Umstandes, dass die in Fig. 82 u. 83 dargestellte Form des Elementes für einen reichlichen Umsatz der Kohlengase nicht gerade günstig ist, änderte Borchers den Apparat so ab, wie Fig. 84 zeigt. Das drehbare Metallrohr *K* enthält den Weldon-Schlamm, ein mit Kupferchlorürlösung gefülltes Thonrohr *D* umschliesst eine röhrenförmige Kohlenelektrode *A*, durch welche die Kohlengase eingeleitet werden.

Zu diesen interessanten Mittheilungen äussert sich ein englisches Fachblatt in einer Art und Weise, welche am besten durch die wenigen Worte gekennzeichnet ist, mit denen Borchers selbst in der Zeitschr. f. Elektroch. 4, 198 erwidert:

Das Kohleelement.

Unter dieser Ueberschrift widmet der Londoner „Electrician“ meinen Mittheilungen an die deutsche elektrochemische Gesellschaft einen Leitartikel, in welchem eine derartige Oberflächlichkeit und Gehässigkeit des Urtheils zu Tage tritt, dass ich mich jeden weiteren Eingehens auf Einzelheiten enthalten muss, zumal der von dem ungenannten Berichterstatter angeschlagene Ton mehrfach recht bedenklich unter den Nullpunkt eines selbst mässig entwickelten litterarischen Anstandsgefühles sinkt. Dr. W. Borchers.

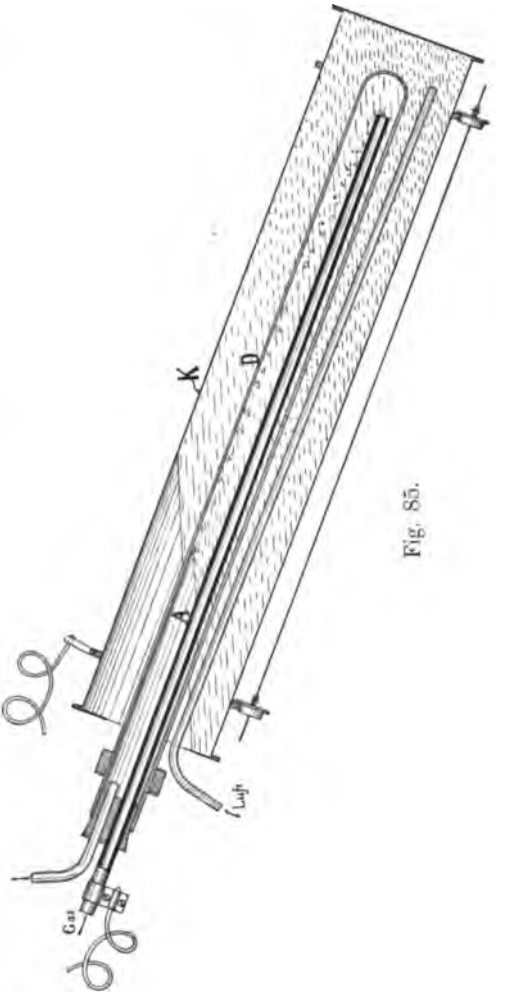


Fig. 85.

Es bleiben noch einige Patente zu erwähnen, welche das Problem des Gaselementes auf einem Umwege ganz oder theilweise zu lösen trachten.

L. B. Atkinson (Engl. Patent Nr. 8906 von 1896) führt eine zeitliche Trennung zwischen Stromerzeugung und Wirkung der Gase ein. Galvanische Elemente liefern in gewöhnlicher Weise den Strom, sind aber derart eingerichtet, dass die während des Betriebes umgesetzten Stoffe nachher einerseits durch Reduktion mittels Wassergas, andrerseits durch Oxydation mittels Luft wieder in den ursprünglichen Zustand zurückgeführt werden. Die praktische Ausführung erweckt wenig Vertrauen und deshalb mag ein Beispiel von den zahlreichen, die der Erfinder anführt, genügen. In dem Elemente Blei | Natronlauge | Kupfer

mit Kupferoxyd bedeckt verwandelt sich während des Betriebes das Blei in Bleioxyd, das Kupferoxyd in Kupfer; beide Elektroden werden hierauf erhitzt, das Bleioxyd durch Wasserstoff und Kohlenoxyd zu Blei reduzirt, das Kupfer durch Luft oxydirt und so das Element wieder in den früheren leistungsfähigen Zustand zurückversetzt.

Noch weiter vom eigentlichen Gaselement entfernen sich Zellen, wie sie Warren und de Rufz beschreiben, da gewöhnliche Zinkelektroden Verwendung finden und nur die Depolarisation der Kathode dem Luftsauerstoff zufällt. Das Luftelement von H. N. Warren enthält als Kathoden poröse Graphitplatten, von denen etwa der vierte Theil durch Tränken in Platinoxalat, Trocknen und Glühen in einer Wasserstoffatmosphäre platinirt ist. Diese Platten werden nun so in eine stark angesäuerte Lösung von Ferrisulfat eingesetzt, dass der platinirte Theil der Platten mit der Luft in Berührung ist. Als Anode dient ein amalgamirter Zinkstab. Ein mittelgrosses Element soll 24 Stunden lang einen Strom von 3 A. bei 2 V. liefern. Lässt die Wirkung in Folge der Umwandlung des Ferrisulfates in Ferrosalz nach, so braucht man nur den Zinkstab aus der Lösung herauszuziehen, um nach kurzer Zeit das Ferrosalz wieder oxydirt und das Element damit wieder wirksam zu finden.

Fig. 86.

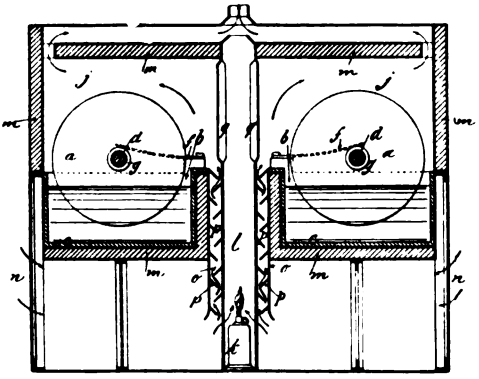
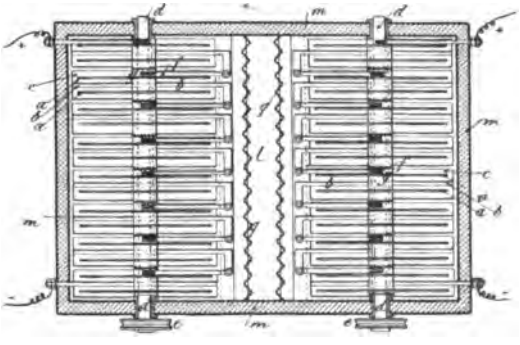


Fig. 87.



De Rufz de Lavison will mit erwärmter Luft als Depolarisationsmittel in galvanischen Elementen Vortheile erzielen, welche doch wohl nicht billig erkauft sind (D. R. P. Nr. 94141). Die Elemente bestehen z. B. aus kupfernen oder verkupferten Schei-

ben *a* (Fig. 86—88) und Zinkscheiben *b*. Die Scheiben *a* werden in langsame Umdrehung versetzt und ihr über die Gefässe *c* hinausragender Theil befindet sich in Luft, welche mittels einer weiter unten beschriebenen Einrichtung erhitzt wird. Die eine gemeinsame Gruppe bildenden Scheiben sind unter Zwischenschaltung von Isolirmaterial auf einer Welle *d* angebracht, die mittels einer Riemscheibe *e* durch einen beliebigen Motor umgedreht wird. Die Elemente derselben Gruppe werden mittels der Bürsten *f* hintereinandergeschaltet, welche auf den Stäben *g* der die Kathode eines Elementes bildenden Scheibenpaare schleifen; diese sind mit der Zinkplatte des nächsten Elementes verbunden. Die Elemente derselben Gruppe sind jeweils in einem durch Zwischenwände getheilten Behälter eingeschlossen; jede Gruppe ist in einem Raume *J* eingeschlossen, der auf geeignete Weise geheizt wird, z. B. mittels einer mehrdochtigen Lampe *K*, die am unteren Ende eines viereckigen Rohres *l* angebracht ist. Die Räume sind theilweise mit doppelten Wandungen versehen, zwischen denen ein schlechter Wärmeleiter *m* ruht, so dass der Raum, in dem sich die Scheiben *a* befinden, gegen Abkühlung geschützt

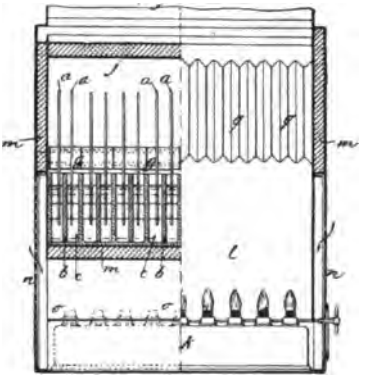


Fig. 88.

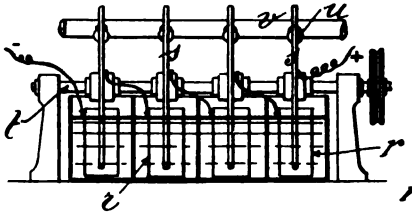


Fig. 89.

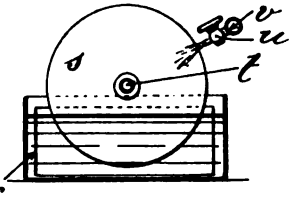


Fig. 90.

und der Elektrolyt vor Erwärmung bewahrt ist. Die kalte Luft tritt von aussen durch die durchbrochenen Wandungen *n* ein und fliesst zum Theil in das Rohr *l*, um die Verbrennung der Lampe zu unterhalten; ein andrer Theil gelangt in das Rohr *o*, welches das Rohr *l* umschliesst, erwärmt sich beim Vorbeistreichen an den Hindernissen *p* und gelangt endlich in die Räume *i*. Die Erwärmung wird noch durch Flügel *q* unterstützt, welche im oberen

Theile der Längsseiten des Rohres *l* eine wellenförmige Wand bilden und dazu bestimmt sind, die Luft der die Batterie umschliessenden Räume zu erwärmen.

Bei einer Temperatur von 30°—40° findet eine bemerkenswerthe Depolarisation statt; sie beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur und wird bei 100° sehr stark. Ein Element von kaum 4 kg Gewicht kann bei einer Spannung von 0,8 V. 30 A. liefern.

In Fig. 89—91 ist eine andere Ausführungsform der Batterie dargestellt. Die Zinkelektroden besitzen die Gestalt eines viereckigen, unten offenen Kastens, während die Kupferelektroden aus Scheiben *s* bestehen, die unter Zwischenfügung von Isolirmasse auf einer sehr langsam rotirenden Welle *t* angebracht sind. Die Erwärmung des aus der Flüssigkeit herausragenden Theiles der Scheiben erfolgt durch eine Reihe von Brennern *u*, die auf einem gemeinsamen Zuflussrohr *v* für das Brennmaterial angeordnet sind.

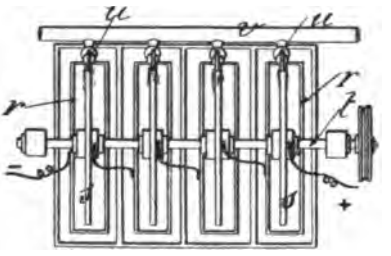


Fig. 91.

Bei Durchsicht der Patentliste springt ein recht bemerkenswerther Umstand in die Augen: die patentirten Verbesserungen an Primärelementen sind in ganz überwiegender Mehrzahl nicht in den deutschen, sondern in den englischen und amerikanischen Patentschriften niedergelegt und die Patente überhaupt sind fast ausschliesslich von nicht-deutschen Technikern entnommen. Dieser Sachverhalt stellt den deutschen Elektrochemikern und Elektrotechnikern ein gutes Zeugniss aus; denn er beweist, dass in Deutschland allgemein die Ueberzeugung durchgedrungen ist, wie schwer es hält, ein neues Primärelement zu erfinden, das nennenswerthe Vorzüge vor den bereits bekannten Typen hat, und wie wenig damit gewonnen ist, mehr oder weniger technisch unbrauchbare Zusammenstellungen zu ersinnen oder gar alte, längst bekannte Elementarten wieder aufzuwärmen und mit geringfügigen Aenderungen als neu hinzustellen.

Liste der im Jahre 1897 patentirten Neuerungen an Elementen.

Deutsche Patente.

Morison Nr. 91049.
Mayer Nr. 92102.
Jacques Nr. 92327.
v. Burgwall-Ofenschüssel Nr. 93427.
Fuchs Nr. 94140.
de Rufz de Lavison Nr. 94141.

Englische Patente.

Headland Nr. 535 von 1896.
Turner Nr. 1669 von 1896.
Essick Nr. 8131 von 1897.
Atkinson und Treharne Nr. 8906 von 1896.
Clark Nr. 11212 von 1896.
Kitsee Nr. 14508 von 1897.
Dowsing Nr. 14639 von 1896.
Kirkpatrik Nr. 15223 von 1896.
Pullen Nr. 16069 von 1897.
Rowbotham Nr. 16268 von 1896.
Heurtey und Germain Nr. 16597 von 1896.
Cornely und Dautel Nr. 17879 von 1896.
Dannert Nr. 18570 von 1896.
Mathieu Nr. 20035 von 1896.
Boland, Hubbell und Hubbell Nr. 20077 von 1896.
James Nr. 22044 und 22045 von 1897.
Short Nr. 22703 von 1896.
Preston und Simkin Nr. 23258 von 1896.
Mayer Nr. 25943 von 1896.
Burgwall und v. Ofenschüssel Nr. 27262 von 1896.
Heil Nr. 29307 von 1896.

Amerikanische Patente.

Willms Nr. 572285 von 1897.
Moffat Nr. 572438 von 1897.
Stephenson Nr. 573493 von 1896.
Doe Nr. 576095 von 1897.
Brewer Nr. 576720 von 1897.
Badt Nr. 576936 von 1897.
Burnet Nr. 577282 von 1897.
Anderson Nr. 578131 von 1897.
Farley Nr. 578867 von 1897.
Brewer Nr. 597916 von 1897.
Morison Nr. 580139 von 1897.
Laura Nr. 580497 von 1897.
Gordon Nr. 580523 von 1897.
Dickerson Nr. 581104 von 1897.
Moffat Nr. 581426 von 1897.
Schmidt Nr. 583128 von 1897.
Sutton und Steele Nr. 583132 von 1897.
Sully Nr. 585854 und 585855 von 1887.
Reagan Nr. 588177 von 1897.
Schönmehl Nr. 591427 von 1897.
Bell Nr. 592722 von 1897.

Akkumulatoren.

Arbeiten, welche neue Theorien über die elektrochemischen Vorgänge in **Bleiakkumulatoren** aufstellen, sind aus dem Jahre 1897 keine zu erwähnen, wohl aber ein wichtiger Beitrag zur Stütze bereits bekannter Theorien sowie einige Veröffentlichungen allgemeiner und spezieller Art über Messung der Kapazität, des Widerstandes und ähnlicher theoretisch und praktisch wichtiger Grössen.

Le Blanc betrachtet den Uebergang vierwerthiger Bleiionen in zweiwerthige als die Quelle der elektromotorischen Kraft des Bleiakkumulators. Elbs schliesst sich im Wesentlichen dieser Theorie an und erklärt den Ladungsvorgang in der Weise, dass die vierwerthigen Bleiionen sich bilden durch Umwandlung von Bleisulfat

$PbSO_4$ in Bleidisulfat $Pb(SO_4)_2$, wobei das unbeständige Bleidisulfat alsbald hydrolytisch zerfällt in Bleisuperoxyd und freie Schwefelsäure. Dem gegenüber stellt Liebenow die Ansicht auf, dass in jeder Bleilösung neben $\overset{++}{Pb}$-Ionen auch $\overset{--}{PbO_2}$-Ionen vorhanden seien, welche ähnlich wie Metallionen ihre positiven Ladungen an der Kathode, so ihre negativen Ladungen an der Anode abgeben.

Liebenow folgert die Möglichkeit des Entstehens von $\overset{--}{PbO_2}$-Ionen aus der Löslichkeit von Bleioxyd in Alkalien, wobei offenbar die Ionen $2\overset{+}{K}$ und $\overset{--}{PbO_2}$ aus dem Salz $Pb(OK)_2$ sich bilden; in der That zeigte sich, dass bei der Elektrolyse dieses Salzes das Blei im Wesentlichen nach der Anode wandert. Daraus schliesst Liebenow, dass auch andere Bleisalze, z. B. Bleinitrat, in wässriger Lösung nicht nur in gewöhnlicher Weise, sondern auch nach dem Schema: $2PbN_2O_6 + 2H_2O = \overset{++}{Pb} + 4\overset{+}{H} + \overset{--}{PbO_2} + 4NO_3$ elektrolytisch dissociirt sind.

Neuerdings tritt nunmehr F. Förster für die Auffassung von Le Blanc ein und setzt die Gründe hierfür auseinander an der Hand von Betrachtungen, zu denen er zuerst bei Gelegenheit einiger die Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen betreffenden Beobachtungen geführt wurde (Zeitschr. f. Elektroch. **3.** 525). Er erinnert vor Allem daran, dass die Annahme vierwerthiger Bleiionen nichts Willkürliches an sich hat, dass vielmehr die Fähigkeit des Bleis, im Zustande der Vierwerthigkeit aufzutreten, angesichts des Vorhandenseins von Bleitetraalkylverbindungen oder der bleisauren Salze schon lange nicht mehr zweifelhaft ist und die Herstellung von Bleitetrachlorid, Bleitetrafluorid, Bleidisulfat, Bleitetrahydrophosphat, Bleitetraacetat und Bleitetrapropionat das Entstehen vierwerthiger Bleiionen als möglich dargethan hat.

Was zunächst die Begründung der Theorie von Liebenow und der daran sich theilweise anschliessenden von Löb anlangt, so hat schon Elbs darauf hingewiesen, dass die von Löb dazu herangezogenen Beobachtungen an organischen Bleisalzen einfacher und ungezwungener durch die Annahme der Entstehung vierwerthiger Bleiionen erklärt werden. Die Erscheinungen bei der Elektrolyse von Bleilösungen lassen sich im Wesentlichen folgendermaassen zusammenfassen: Während zunächst an der Kathode $\overset{++}{Pb}$-Ionen entladen werden, wandern die äquivalenten negativen Reste nach der Anode, wo ebensoviel $\overset{++}{Pb}$-Ionen vierwerthig geworden sind und alsbald

doppelt soviel negative Reste als vorher in der Lösung in Anspruch nehmen. Die Konzentration der $\overset{++++}{Pb}$-Ionen vermehrt sich bis zu einem von der Konzentration, Temperatur und anderen Eigenschaften des Elektrolyten gewiss nicht unabhängigen, immer aber nur geringen Maasse, und alsdann erfolgt Hydrolyse des Salzes des vierwerthigen Bleis unter Ausscheidung von Superoxyd bezw. von dessen Hydrat an der Anode. Es entsteht dabei freie Säure, d. h. Wasserstoffionen, und diese werden nach der Kathode gelangen und hier je nach der obwaltenden Stromdichte und ihrer Konzentration neben mehr oder weniger Bleiionen entladen werden; nur wenn gleichviel Blei an der Kathode abgeschieden ist, wie an der Anode als Superoxyd gefällt wird, muss die Gasentwicklung an der Kathode aufhören. Sind von vornherein genügend Wasserstoffionen unter sonst geeigneten Bedingungen (salpetersaure Lösung) anwesend, so kann die Abscheidung von metallischem Blei ganz unterbleiben, und alles Blei als Superoxyd an der Anode gefällt werden. Andererseits wird hier bei nicht zu hoher Stromdichte kein Superoxyd auftreten, wenn Anionen von so geringer Haftintensität vorhanden sind (z. B. die der Oxalsäure), dass ihre Entladung einen geringeren Arbeitsaufwand erfordert als die Umwandlung zweiwerthiger Bleiionen in vierwerthige.

Aber auch die von Liebenow zur Stütze seiner Ansichten angezogene Deutung des Verhaltens einer alkalischen Bleioxydlösung lässt manche Einwände zu, ganz abgesehen davon, dass, worauf Elbs schon hinwies, der Rückschluss auf andere als die an Hydroxylionen so reichen alkalischen Bleilösungen ja ein recht fragwürdiger ist. Es entsteht weiter die Frage: warum geben nicht auch Lösungen von Zinkoxyd oder Kupferoxyd in Kalilauge an der Anode Superoxyde, da sie ja doch auch sicherlich Ionen $\overline{\overline{ZnO_2}}$ bezw. $\overline{\overline{CuO_2}}$ enthalten? Ferner fragt man, wie geht es zu, dass durch blosse Entionisirung das Ion $\overline{\overline{PbO_2}}$, in welchem doch offenbar das Blei zweiwerthig ist, in das Bleisuperoxyd übergeht, in welchem man ja, da es stetiges Produkt der hydrolytischen Spaltung der Salze des vierwerthigen Bleies ist, unzweifelhaft das Blei im Zustande der Vierwerthigkeit annehmen muss?

Diese Schwierigkeiten lassen sich nun aber leicht heben, wenn man auch bei der Elektrolyse alkalischer Bleilösungen die Möglichkeit eines Ueberganges zweiwerthiger Bleiionen in vierwerthige ins Auge fasst, eine Möglichkeit, welche für $\overset{+}{Zn}$- und $\overset{++}{Cu}$-Ionen nicht

besteht. In einer Lösung von Bleioxyd in Kalilauge finden sich aber ebenso sicher wie $\overset{--}{PbO_2}$-Ionen auch $\overset{++}{Pb}$-Ionen in gewisser Konzentration vor; denn bei der Elektrolyse solcher Lösungen entsteht an der Kathode reichlich metallisches Blei. Gelangen nun die $\overset{++}{Pb}$-Ionen an die Anode, so können sie hier in $\overset{++++}{Pb}$-Ionen übergehen, worauf wieder sich zwischen $\overset{--}{PbO_2}$- und $\overset{++}{Pb}$-Ionen das vorhergehende Gleichgewicht herstellen muss u. s. f. Die $\overset{++++}{Pb}$-Ionen treffen aber mit einer grossen Zahl von Hydroxylionen zusammen, mit denen sie nach der Gleichung $\overset{++++}{Pb} + 6\,\overset{-}{OH} = \overset{--}{PbO_3} + 3\,H_2O$ die negativen Ionen der Bleisäure geben, deren Kalisalz dann, wie andere ähnliche Salze an der Anode unter Fortwandern des Alkalis die unlösliche freie Säure, bezw. deren Anhydrid, das Bleisuperoxyd abscheidet. Da in der in Rede stehenden alkalischen Bleioxydlösung offenbar die Konzentration der $\overset{++}{Pb}$-Ionen klein ist, treten die vorerwähnten Erscheinungen nur bei niederen Stromdichten glatt auf, während, wie Beetz fand, bei höheren Stromdichten sich dem Bleisuperoxyd reichlich Bleihydroxyd beimischt, welches in Folge Verarmung der die Anode umgebenden Lösung an Alkali ebenso wie vorher das Bleisuperoxyd einer Hydrolyse seine Entstehung verdankt. Dass das Bleisuperoxyd eher als das Bleioxyd sich hierbei ausscheiden muss, folgt aus seiner gegenüber derjenigen des letzteren geringeren Löslichkeit in Kalilauge. Man überzeugt sich hiervon leicht, wenn man eine alkalische Bleioxydlösung mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt; dabei fallen reichliche Mengen von Bleisuperoxyd aus.

Schliesslich aber ist es leicht, das Entstehen von vierwerthigen Bleiionen an der Anode durch den Versuch darzuthun: Elektrolysirt man eine bei 0° mit Bleichlorid gesättigte, mit etwas Salmiak versetzte starke Salzsäure bei 0° mit etwa 0,5 Amp./qdm Stromdichte mehrere Stunden zwischen Platinelektroden, so erhält man an der Anode keine Spur Bleisuperoxyd, sondern es entsteht Bleitetrachlorid und bildet reichliche Mengen des dem Platinsalmiak äusserlich so ähnlichen und ihm in seiner Zusammensetzung entsprechenden Salzes $(NH_4)_2\,PbCl_6$. Elektrolysirt man aber eine neutrale Bleichloridlösung bei 0°, so entsteht auch hier neben freiem Chlor Bleitetrachlorid; dies kann sich aber nicht halten, sondern erleidet in Folge der Abwesenheit freier Säure alsbald Hydrolyse unter Abscheidung von Bleisuperoxyd, welches nach wenigen Sekunden beginnt, die Anode gleichmässig zu überziehen.

Aber selbst von all diesem abgesehen, lässt die Auffassung, dass an der Anode des Bleisammlers vierwerthige Bleiionen entstehen, die Vorgänge in ihm mit einer grossen Klasse anderer elektrolytischer Erscheinungen unter einheitlichen Gesichtspunkten erscheinen.

Die Arbeit des elektrischen Stromes bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen besteht ja an den Elektroden nicht nur in der Ueberführung von Elementen aus dem Ionenzustand in den nicht ionisirten Zustand, bezw. der Umkehrung dieses Vorganges, sondern allgemeiner gesprochen, in einer Veränderung der Ionenladungen. Bei Ionen wie denen des Wasserstoffs, des Zinks, des Silbers und ähnlicher Elemente, von denen wir nur eine Verbindungsstufe kennen, besteht diese Aenderung allerdings in nichts anderem als der völligen Ladung bezw. Entladung der Atome durch den Strom. Wir kennen aber eine grosse Anzahl von Elementen, welche verschiedene Verbindungsstufen aufweisen, verschiedene Werthigkeiten annehmen und daher Ionen mit verschiedenen elektrischen Ladungsmengen zu bilden vermögen. Bei der Elektrolyse der Lösungen solcher Metalle bringt der Strom, je nach seiner Dichte, sehr verschiedene Wirkungen hervor; statt wie gewöhnlich an der Anode Sauerstoff zu entwickeln, kann er auf positiven Ionen von niederer Werthigkeit positive Ladungen anhäufen, oder an der Kathode Ionen von hoher Werthigkeit bald theilweise, bald ganz ihrer Ladung berauben. Förster erwähnt eine ganze Reihe hierher gehöriger Beispiele.

Man hat alle solche Vorgänge bisher meist anders erklärt: sie wurden nicht entsprechend der obigen Darlegung als primäre, sondern als sekundäre aufgefasst, veranlasst durch den an der Anode nascirenden Sauerstoff, bezw. an der Kathode, soweit es sich um Metalle handelt, welche elektropositiver sind als Wasserstoff, durch den nascirenden Wasserstoff. Die ganze Angelegenheit läuft auf die von Le Blanc schon eingehend erörterte Frage hinaus, in wie weit man berechtigt ist, die Produkte der Elektrolyse als sekundär zu betrachten. Er zeigte, dass in sehr vielen Fällen die Annahme primärer Vorgänge die natürlichere und einfachere sei, und diese aus der Ionentheorie heraus entwickelte Anschauung dürfte sich auch bei vielen Chemikern eingebürgert haben und ist wohl auch in der hier in Rede stehenden Frage die geeignetere, einheitlichere.

Stellt man den Satz auf, dass bei geringen Stromdichten an den Elektroden diejenigen Vorgänge erfolgen, welche unter den gegebenen Bedingungen die geringste Arbeit erfordern, während bei höheren Stromdichten daneben auch Erscheinungen auftreten, zu denen grösserer Arbeitsaufwand nöthig ist, so erlangt man in der That

einen ausserordentlich einheitlichen Ueberblick über eine sehr grosse Anzahl elektrischer Vorgänge in allen Einzelheiten. Die Aenderung des Energieinhalts von Ionen eines und desselben Metalls dürfte in vielen Fällen geringere Arbeit erfordern als die Entladung von Wasserstoffionen, doch ist auf diesem Gebiete noch viel zu klären, am besten wohl durch das Studium von Oxydations- und Reduktionsketten. Es ist aber keineswegs ausgeschlossen, dass auch grössere Arbeitsaufwände, als sie zur Entladung von Wasserstoff- oder Hydroxylionen und zur Abscheidung der Gase gehören, zur Veränderung der Ladungen mancher Ionen nothwendig werden; alsdann erfolgt eine solche nur bei hoher Stromdichte.

Eine sekundäre Entstehung vermittelst elektrolytischen Wasserstoffs kann man nun für Kupro- oder Merkurosalze aus Kupri- bezw. Merkurisalzen nicht annehmen, da Kupfer und Quecksilber elektronegativer sind als der Wasserstoff, so dass aus ihren Lösungen bei den zu den genannten Umsetzungen nothwendigen niedrigen Stromdichten sicher kein Wasserstoff entionisirt werden kann.

In solchen Fällen hat man zu einer anderen Erklärung gegriffen, indem man annimmt, dass der Strom aus Kupri- oder Merkurilösungen zunächst die dem Faraday'schen Gesetz entsprechenden Metallmengen niederschlägt, von denen sich dann aber ein Theil, wie das Kupfer oder Quecksilber auch sonst unschwer thun, in der umgebenden Kupri- bezw. Merkurilösung unter Bildung von Kupro- bezw. Merkurosalz wieder auflöst.

Also auch nach dieser Deutung würde es sich um einen sekundären Vorgang handeln, während die oben angeführte Auffassung, dass der Strom bei geringen Dichten Kupri- oder Merkurionen nur die Hälfte ihrer Ladung nimmt, auch hier primäre Erscheinungen voraussetzt und diese also vom gleichen Standpunkt aus behandelt, wie die elektrolytischen Reduktionen und Oxydationen elektropositiverer Metalle. Diese seine Ansicht stützt Förster durch eine von ihm schon früher gemachte Beobachtung. Wenn man nämlich eine angesäuerte Kuprisulfatlösung mit Kupferoxydul kocht, sie also mit dem namentlich in der Hitze nicht allzu unbeständigem Kuprosulfat sättigt, so scheidet diese Lösung, welche bei niederer Temperatur nun viel weniger Kuproionen zurückhalten kann, beim Erkalten metallisches Kupfer in schönen Kryställchen aus, nach der Gleichung

$$2\,\overset{+}{Cu} = \overset{++}{Cu} + Cu.$$

Elektrolysirt man nun bei gewöhnlicher Temperatur und bei sehr niedrigen Stromdichten, bei welchen nur Kuproionen vom

Strome erzeugt werden, angesäuerte Kupfersulfatlösungen, so erhält man an einem als Kathode dienenden Platinblech stets das Kupfer in verstreuten, wohlausgebildeten Kryställchen, gleich als hätten diese sich aus einer elektrolytisch mit Kuproionen übersättigten Lösung abgeschieden. Bei 100°, wo besonders reichlich in Sulfatlösungen Kuproionen entstehen, tritt diese Erscheinung selbst bei Stromdichten von 1 Amp./qdm noch auf. Würde das Kupfer erst in gewöhnlicher Weise vom Strome abgeschieden und löste sich dann zum Theil wieder auf, so wäre nicht einzusehen, warum das Kupfer nicht, wie sonst, als glatter einheitlicher Niederschlag auftreten sollte.

Wenn nun auf elektrolytischem Wege Salze bestimmter Verbindungsstufen der Metalle entstehen, so zeigen sie natürlich das gleiche chemische Verhalten, welches ihnen sonst eigenthümlich ist. In neutraler Thalliumsulfatlösung nehmen, während an der Kathode 4 Thalloionen ihre Ladungen abgeben, an der Anode, wo dadurch $2\,\overline{\overline{SO_4}}$-Ionen verfügbar geworden sind, zwei Thalloionen je zwei positive Ladungen auf, werden zu $\overset{+++}{Tl}$-Ionen, d. h. es entsteht Thallisulfat in der Lösung. Dieses ist aber bekanntlich nur bei Gegenwart viel freier Säure in Lösung beständig, es erfährt also auch hier Hydrolyse, indem sich an der Anode braunes Thalliumsesquioxyd ausscheidet. Nur wenn man genügende Mengen freier Schwefelsäure der Lösung hinzufügt, unterbleibt die Hydrolyse und Thalliionen können sich in der Lösung halten.

Derartige Vorgänge sind indess keineswegs an die Anode gebunden. Auf einer ganz entsprechenden Hydrolyse des freilich für sich nicht zu untersuchenden Kuprosulfats beruht höchst wahrscheinlich auch die bei niederen Stromdichten an der Kathode zu beobachtende Abscheidung krystallisirten Kupferoxyduls bei der Elektrolyse von neutralen Sulfatlösungen. Säuert man diese an, so hindert die Säure die Abscheidung von Kupferoxydul, ohne dass darum die Bildung von Kuproionen unterbleibt. Hiernach erscheint nun die Bildung des Bleisuperoxyds an der Anode nach der Le Blanc'schen Auffassung lediglich als ein Einzelfall aus dieser ganzen grossen Reihe völlig einheitlich zu deutender Erscheinungen. Gewiss wird es schwer sein, für das Entstehen von Kupferoxydul oder Thalliumsesquioxyd im Sinne der Liebenow'schen Auffassung Anhaltspunkte für das Vorhandensein von Cu_2O- oder Tl_2O_3-Ionen in den betreffenden Sulfatlösungen zu gewinnen.

Für essigsaure Lösung hat Elbs gezeigt, dass vor der Superoxydabscheidung an der Anode eine, wenn auch labile Lösung von

Bleitetraacetat entsteht und Bleitetrachlorid konnte Förster ganz leicht mit Hülfe der Elektrolyse darstellen. Ihm scheint die Unbeständigkeit der meisten Salze des vierwerthigen Bleies kein hinreichender Grund zu sein, für die Erscheinungen der Elektrolyse der Bleilösungen eine von der Deutung anderer sonst aber ähnlicher Vorgänge ganz gesonderte Auffassung zu begründen.

Nach allem erscheint die Le Blanc'sche Auffassung der Vorgänge an der Anode des Bleisammlers in guter Uebereinstimmung mit einer unter den ihr entsprechenden Gesichtspunkten völlig einheitlich darzustellenden, grossen Erscheinungsreihe.

C. Liebenow hatte früher (Zeitschr. f. Elektroch. **3.** 71; Jahrb. 3. 128) für die Berechnung der Kapazität einer Bleischwammplatte eines Akkumulators die Formel

$$K = \frac{M}{3{,}87 + a\,i\,\partial}$$

aufgestellt, wo K die Kapazität in A.-St., M das Gewicht der aktiven Masse einer Bleischwammplatte, i die Stromstärke und ∂ die Plattendicke bedeutet. Diese Formel ergiebt zwar die Kapazität in ihrer Abhängigkeit von Plattendicke und Stromstärke; sie gilt aber nur für schwächere Entladeströme und nur für Entladungen mit konstanten Strömen, die im wirklichen Betriebe zu den Ausnahmen gehören. In einem Vortrage hat nunmehr Liebenow (Zeitschr. f. Elektroch. **4.** 58) eine Formel

$$i\,t = \frac{E_{max}}{1 + \frac{a}{\sqrt{t}}}$$

entwickelt, welche gestattet, mit sehr guter Annäherung die Kapazität einer Zelle unter verschiedener Beanspruchung zu berechnen, wenn man nur die beiden Grössen E_{max} und a kennt. Es bedeutet t Entladungsdauer, i Entladestromstärke, also $i\,t$ Kapazität, E_{max} die maximale Entladungskapazität und a eine Konstante.

Entladedauer t Stunden	Entladestrom i beobachtet	Kapazität $i\,t$ beobachtet	Kapazität $i\,t$ berechnet	Differenz
1	42,5	42,5	42,2	+ 0,3
2	25,3	50,5	50,1	+ 0,4
3	18,5	55,5	56,2	— 0,7
5	12,4	62	62,8	— 0,8
$7^1/_2$	9,1	68	68,2	— 0,2
10	7,2	72	71,2	+ 0,8
20	4,0	80	79,5	+ 0,5

Die vorstehende Tabelle giebt beobachtete und berechnete Werthe für ein Element, dessen Konstanten $E_{max} = 104{,}326$ und $a = 1{,}478$ gesetzt wurden.

Die Beobachtungsdaten sind einer nach den Messungen gezeichneten Kurve entnommen.

Wer gewohnt ist, Kapazitätsproben an Akkumulatoren anzustellen, wird mit der Uebereinstimmung ausserordentlich zufrieden sein.

Nach der von W. Nernst und E. Haage (Zeitschr. f. Elektroch. **2.** 493, Jahrb. 3. 54) angegebenen Methode zur Bestimmung des inneren Widerstandes galvanischer Zellen hat Haage Messungen an Akkumulatoren ausgeführt (Zeitschr. f. Elektroch. **3.** 421). Das Verfahren gestattet auch Zellen mit sehr kleinem Widerstande erfolgreich zu untersuchen und den inneren Widerstand von Akkumulatoren für die verschiedenen Phasen der Ladung und Entladung festzustellen. Im Allgemeinen zeigen Akkumulatoren bei den verschiedensten Stromentnahmen annähernd konstanten Widerstand.

Ein Pollack'scher Akkumulator wurde bis zur Gasentwicklung geladen und zeigte dabei 0,0175 Ohm Widerstand und 2,25 Volt Spannung. Er wurde nun mit 0,67 Ampère entladen. Die Kapazität des Akkumulators betrug ungefähr zwei Ampèrestunden.

Zeit nach Beginn der Entladung	Stromstärke	Widerstand in Ohm
0 Stunden	0,67	0,0177
1 „	0,66	0,0184
1 „ 28 Min.	0,65	0,0193
1 „ 43 „	0,65	0,0213
2 „ 5 „	0,645	0,0221
2 „ 40 „	0,635	0,0246
3 „ 10 „	0,625	0,0261
3 „ 23 „	0,620	0,0286
3 „ 50 „	0,60	0,0334
4 „ 43 „	0,35	0,0516

Der Verlauf ist ziemlich regelmässig und wird noch deutlicher aus umstehender Kurvenzeichnung (Fig. 92).

Weitere Versuche bei anderen Stromentnahmen ergaben nun, dass der Widerstand für dieselbe Phase der Ladung und Entladung annähernd gleich ist. Interessant war auch die Beobachtung, dass der Widerstand eines übermässig beanspruchten Akkumulators in Ruhe wieder ebenso zurückgeht, wie seine elektromotorische Kraft wieder steigt.

Um nun noch nachzuweisen, dass diese Widerstandsänderung charakteristisch für den Bleiakkumulator sei, wurden dieselben

Messungen an einem Hagener Telegraphenakkumulator ausgeführt und zwar bei starker Stromentnahme. Die Werthe für den Widerstand waren folgende:

Zeit nach Beginn der Entladung	Stromstärke	Widerstand in Ohm
0 Stunden	1,5	0,0095
0 „ 30 Min.	1,4	0,0098
1 „ 5 „	1,4	0,0108
1 „ 40 „	1,4	0,0126
2 „ 0 „	1,3	0,0132
2 „ 40 „	1,25	0,0163
3 „ 5 „	1,1	0,0220

Der Akkumulator war bis zur Gasentwicklung geladen und hatte 2,2 Volt elektromotorische Kraft, während nach Beendigung

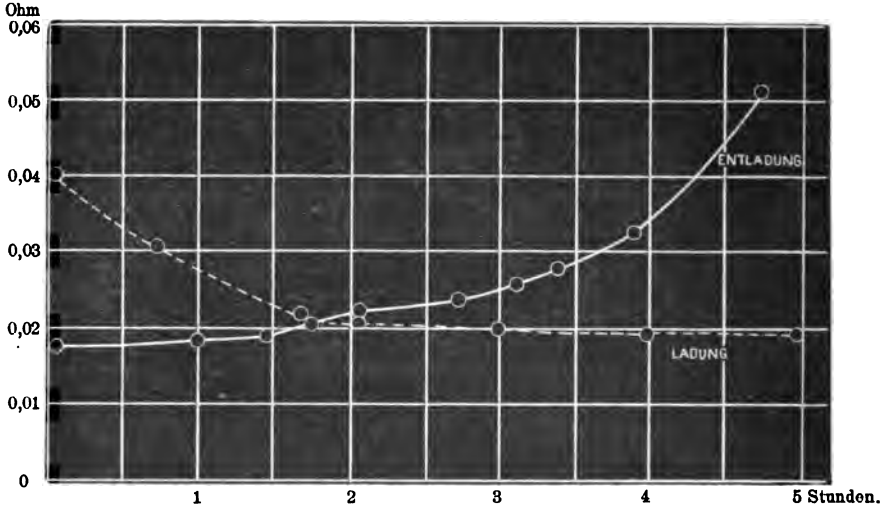


Fig. 92. Widerstand eines Pollack'schen Akkumulators.

des Versuches seine Spannung 1,7 Volt betrug. Fig. 93 zeigt ganz deutlich, dass der Verlauf der Widerstandsänderung ein ganz ähnlicher ist wie bei dem Pollack'schen Akkumulator. Man sieht aus diesen Versuchen, dass der Widerstand eines Akkumulators bei der Entladung erst langsam, dann aber immer schneller ansteigt.

Die nächste Aufgabe war nun die Untersuchung des Widerstandes bei der Ladung. Hierüber sind am auffallendsten die Angaben von Boccali (Elektrotechn. Ztschr. 91, Seite 51). Dieser fand nämlich, dass zuerst der Widerstand sinkt, während er bei Eintritt

der Gasentwicklung wieder ziemlich ansteigt. Nach unseren früheren Messungen ist ein solches Resultat sehr unwahrscheinlich. Wären die Angaben Boccali's richtig, so müsste der Widerstand bei gleicher Phase der Ladung oder Entladung verschieden sein, was den früheren Messungen direkt widersprechen würde. Das natürlichste wäre, dass der Widerstand bei der Ladung in ähnlicher Weise zurückgeht, wie er bei der Entladung gestiegen ist. Und in der That ist dies der Fall, wie nachstehende Werthe zeigen.

Zeit nach Beginn der Ladung	Stromstärke	Widerstand in Ohm
0 Stunden	0,525	0,0399
0 „ 45 Min.		0,0309
1 „ 40 „		0,022
2 „ 5 „		0,021
3 „ 0 „		0,0199
4 „ 0 „		0,0194
4 „ 55 „		0,0191

(Hierzu Kurvenzeichnung Fig. 92.)

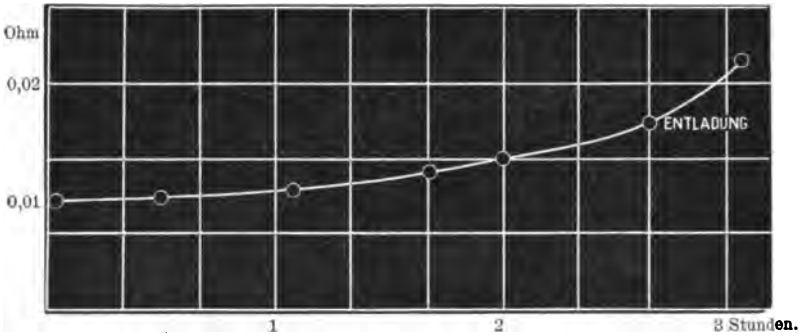


Fig. 93. Widerstand einer Hagener Trockenplatte.

Die Ladung geschah mit 10 Volt unter Vorschaltung eines grösseren Widerstandes, so dass der Widerstand der ladenden Batterie nicht in Betracht kam.

Aus der Kurvenzeichnung lässt sich wohl mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass die Widerstandszunahme bei der Entladung nicht bloss auf Konzentrationsabnahme der Schwefelsäure, sondern auch auf einen Uebergangswiderstand an der Elektrode selbst zurückzuführen ist. Um nun zu untersuchen, in welchem Maasse dieser Uebergangswiderstand den einzelnen Elektroden zukommt, wurden den Elektroden Zinkplatten gegenübergestellt. Die Kombination Zn — PbO_2 konnte direkt entladen werden, hingegen musste bei Zn — Pb ein Strom vom Blei zum Zink gesandt werden,

um für diese Elektrode den Entladungsvorgang des Akkumulators zu erhalten. Bemerkenswerth ist, dass der am Ende der Entladung stark steigende Widerstand hauptsächlich auf Kosten eines Uebergangswiderstandes auf der Bleisuperoxydelektrode zu setzen ist.

Für die Zelle Zink-Bleisuperoxyd, die ungefähr eine elektromotorische Kraft von 2,6 Volt zeigte, wurden folgende Werthe gefunden.

Zeit nach Beginn der Entladung	Stromstärke	Widerstand in Ohm
0 Stunden	0,56	0,115
1 „	0,55	0,116
2 „ 40 Min.	0,52	0,142
5 „ 0 „	0,41	0,251

Diese Werthe genügen vollständig, um die Widerstandskurve konstruiren zu können, da, wie aus den früheren Messungen entnommen werden kann, sich der Widerstand regelmässig ändert und keine Sprünge macht.

Der Widerstand der Zelle Pb—Zn, bei der wie schon erwähnt das Blei durch Gegenschaltung einer elektromotorischen Kraft zur positiven Elektrode gemacht wurde, ergab sich folgendermaassen.

Zeit nach Beginn der Entladung	Widerstand in Ohm
0 Stunden	0,0390
0 „ 5 Min.	0,0397
0 „ 48 „	0,0483
1 „ 0 „	0,0510
1 „ 40 „	0,0605

Besonders ist es also die Bleisuperoxydelektrode, die bei starkem Verbrauch starken Uebergangswiderstand zeigt. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Vorgänge bei der Entladung nicht für beide Elektroden gleichmässig zum Bleisulfat führen, sondern dass an der positiven Elektrode komplizirtere Vorgänge vorliegen. Von den neueren Theorieen wird aber diese Thatsache bereits mehr oder weniger in Rechnung gezogen. — Bei Betrachtung der Kurven könnte man sich noch die Frage vorlegen, ob man aus Widerstandsmessungen den Grad der Entladung bestimmen kann; sie wird durch diese Messungen dahin entschieden, dass eine Widerstandsbestimmung nicht verlässlicher ist als die Bestimmung der elektromotorischen Kraft, da die Zunahme in der ersten Phase auch nur ganz langsam erfolgt.

Ueber die Leistungsfähigkeit von Gülcher-Akkumulatoren macht W. Peukert Mittheilungen (Elektrotechn. Zeitschr.

1897, 156). Bei diesen Akkumulatoren sind bekanntlich die Träger der wirksamen Masse nicht massive Bleiplatten oder Gitter, sondern eigenthümliche Gewebe, welche aus Bleidrähten (als Kette) und aus feinster, äusserst elastischer Glaswolle (als Schuss) hergestellt werden. In diese gewebten Träger wird die wirksame Masse nach einem besonderen Verfahren derart eingetragen, dass sie in fein vertheiltem Zustande zwischen den Gewebemaschen und Fasern der eingewebten Glaswolle eingebettet ist und von dieser festgehalten wird. Die so hergestellten Elektroden sind zwischen Ständern oder Platten aus Hartgummi aufgehängt und mit einer Schicht loser Glaswolle umwickelt, wodurch eine elastische Lagerung der Elektroden gegeneinander erzielt wird, welche ein Verbiegen und Berühren derselben in Folge mechanischer Ursachen ganz ausschliesst.

Der untersuchte Akkumulator gehört der Type A_8 an und enthält drei positive und vier negative Platten von der Grösse 10×15 cm, die Plattendicke beträgt 3 mm. Die Aussenmaasse des Glaskastens sind $9{,}5 \times 15{,}5 \times 21{,}5$ cm; das Gesammtgewicht des Akkumulators in betriebsfertigem Zustande ist 6,3 kg. Nach Angaben der Firma ist die maximale Lade- und Entladestromstärke 7,5 A., die Kapazität bei 6 stündiger Entladung mit 6,17 A 37, bei 8 stündiger Entladung mit 5 A. 40 und bei 12 stündiger Entladung mit 3,75 A. 45 A.-Stunden. Der Akkumulator wurde vollständig betriebsfertig in geladenem Zustande eingeschickt und die erste Entladung hier ohne jede Nachladung vorgenommen.

Der Akkumulator wurde zunächst einer Reihe normaler Ladungen unterzogen, bei welchen die angegebenen Maximalstromstärken nicht überschritten wurden, dann aber auch mit anomalen Stromstärken nicht nur entladen, sondern auch geladen, um seine Widerstandsfähigkeit gegen ungewöhnliche Beanspruchung zu erproben. Es mag hier schon hervorgehoben werden, dass bei diesen letzteren Versuchen die eben angegebenen Maximalstromstärken etwa um das 6 fache überschritten wurden, ohne den guten Zustand des Akkumulators irgendwie zu beeinflussen, so dass dieser nach der normalen Behandlung immer wieder die normale Kapazität besass. Auch bei der 6 fachen Belastung zeigte sich weder ein Abfallen der Masse noch irgend eine Deformation der Platten. Es wurden 19 Ladungen und Entladungen mit dem Akkumulator vorgenommen, bei welchen während der ganzen Versuchsdauer Stromstärke und Klemmenspannung gemessen wurde. Von den hierbei erhaltenen Resultaten mögen hier einige mitgetheilt werden.

Normale Entladungen.

Stromstärke im Mittel	Dauer der Entladung	Abgegebene Ampèrestunden	Anfangs- und Endspannung	Spannungsabfall in Prozenten	Stunden seit der Ladung
7,60	$4^h\ 22^m$	33,25	1,92 1,80	6,2	—
7,20	4 55	35,40	1,92 1,80	6,2	120
7,57	4 35	34,68	1,92 1,80	6,2	120
7,58	4 25	33,41	1,92 1,80	6,2	13
7,40	4 55	36,43	1,92 1,80	6,2	48
7,40	5 10	38,20	1,92 1,80	6,2	480
4,10	11 30	47,15	1,94 1,80	7,2	144

Den vollen Verlauf einer normalen Ladung und Entladung zeigt nachstehende Tabelle, deren Daten zur Konstruktion der Spannungskurven (Fig. 94) benutzt wurden.

Entladung.

Zeit	Stromstärke in Ampère	Spannung in Volt	Zeit	Stromstärke in Ampère	Spannung in Volt
$8^h\ 5^m$	0	2,026	$10^h\ 0^m$	7,60	1,904
8 5	7,64	1,920	10 15	7,64	1,900
8 10	7,60	1,930	10 30	7,64	1,894
8 15	7,60	1,932	10 45	7,62	1,886
8 20	7,64	1,934	11	7,60	1,880
8 30	7,62	1,928	11 15	7,56	1,866
8 45	7,62	1,922	11 30	7,44	1,864
9	7,60	1,920	11 45	7,58	1,852
9 15	7,60	1,920	12	7,50	1,840
9 30	7,60	1,918	12 15	7,42	1,822
9 45	7,60	1,910	12 30	7,40	1,800

Abgegebene Ampèrestunden = 33,41.

Ladung.

Zeit	Stromstärke in Ampère	Spannung in Volt	Zeit	Stromstärke in Ampère	Spannung in Volt
$12^h\ 35^m$	7,50	1,980	4h 36	7,23	2,500
12 40	7,40	2,020	4 39	7,30	2,552
12 45	7,40	2,052	4 41	7,40	2,580
1	7,40	2,080	4 44	7,40	2,600
1 25	7,40	2,094	4 47	7,40	2,620
2 55	7,44	2,142	4 50	7,40	2,630
3 15	7,40	2,158	4 53	7,40	2,645
3 30	7,40	2,170	4 56	7,40	2,660
3 50	7,40	2,194	5	7,40	2,666
4 5	7,40	2,214	5 5	7,40	2,680
4 10	7,40	2,223	5 10	7,40	2,696
4 20	7,40	2,260	5 15	7,30	2,700
4 25	7,40	2,286	5 30	7,30	2,720
4 33	7,40	2,340	5 45	7,30	2,722

Aufgenommene Ampèrestunden = 38,18.

Aus diesen beiden Versuchen würde sich der Wirkungsgrad bezüglich der Ampèrestunden ergeben mit

$$100 \cdot \frac{33{,}41}{38{,}18} = 87{,}5\ \%.$$

Berechnet man den inneren Widerstand aus der bei offenem und geschlossenem äusserem Stromkreise gemessenen Spannung, so erhält

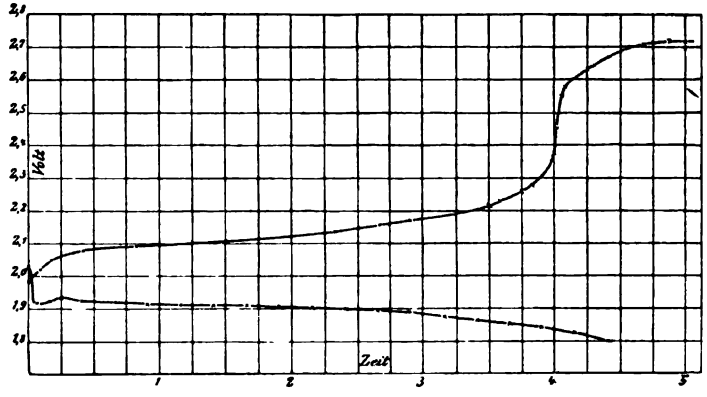


Fig. 94.

man hierfür den Werth 0,0126 Ω, der sich auch aus vielen anderen während der ganzen Untersuchung vorgenommenen derartigen Messungen im Mittel ergeben hat. Wenn auch dieser Werth für

den inneren Widerstand nicht als ein absolut genauer angesehen werden kann, so zeigt er doch ohne Zweifel, dass bei diesen Akkumulatoren durch die zwischen den Elektroden befindliche Glaswolle der innere Widerstand der Zelle im Vergleich zu anderen Akkumulatoren nicht vergrössert wird. Da es durch diese Einrichtung möglich ist, die Elektroden in sehr kleinen Zwischenräumen (3 mm) von einander aufzuhängen, so kann dadurch möglicherweise noch eine Verminderung des Widerstandes erzielt werden.

Diese ungewöhnliche Beanspruchung hat den Akkumulator nicht im geringsten geschädigt. Auch bei rapiden Ladungen zeigte er bei darauffolgenden normalen Entladungen die ursprüngliche Kapazität.

Stossweise Entladung
(30 Stunden nach normaler Ladung).

Zeit	Stromstärke in Ampère	Spannung in Volt	Zeit	Stromstärke in Ampère	Spannung in Volt
3h 10m	0	2,020	4h 20m	8	1,900
3 27	8,0	1,920	4 45	8	1,898
3 30	8,2	1,922	4 45	17	1,860
3 35	8,2	1,924	4 55	16	1,840
3 50	8,2	1,920	4 55	8	1,880
3 51	22,0	1,880	5 20	8	1,872
3 55	21,8	1,874	6 7	8	1,840
4	21,2	1,860	6 10	8	1,838
4	8,0	1,910	6 10	16	1,790
4 15	8,0	1,910	6 15	16	1,760
4 15	22,0	1,860	6 15	8	1,810
4 20	21,0	1,850	6 25	8	1,800

Abgegebene Ampèrestunden = 28,2.

Nicht normale Entladungen.

Stromstärke im Mittel	Dauer der Entladung	Abgegebene Ampèrestunden	Anfangs- und Endspannung	Spannungsabfall in Prozenten	Stunden seit der Ladung
12,39	2h 17m	28,24	1,90 1,78	6,3	21
18,26	1 15	22,82	1,90 1,78	6,3	1
19,41	1 15	24,27	1,96 1,77	9,7	Sofort nach einer 2stündigen Ladung mit 19 A.
30,5	0 40	20,42	1,86 1,70	8,6	7
43,29	0 20	14,43	1,81 1,68	7,2	63 nach der Ladung mit 29 A während 1 Stunde.

Bei einem weiteren Versuche wurde der Akkumulator mit rasch wechselnder Stromstärke entladen, um sein Verhalten bei einer solchen in der Praxis öfters vorkommenden Beanspruchung zu erproben; trotzdem hierbei die Stromstärke stets höher als die normale war, mitunter sogar das 3fache dieser betrug, war die Kapazität ca. 80 % der normalen. Den Verlauf dieser Entladung zeigt nebenstehende Zusammenstellung.

Bezüglich der rapiden Ladungen, die mit 20 und 30 A. vorgenommen wurden, mag noch erwähnt werden, dass auch bei diesen ungewöhnlichen Ladeströmen eine Gasentwicklung erst nach Ablauf etwa der halben Ladedauer eintrat, so dass anfänglich die gesammte Stromarbeit zur Ladung verwendet wird, somit auch eine solche rapide Ladung mit nicht zu grossem Verlust stattfindet.

System	Stromdichte Entladungsdauer		Type, Gewicht in Kilogramm	Ampèrestunden für 1 kg Gesammtgewicht bei Entladung in Stunden							
	3 St.	1 St.		½	1	2	3	4	5	10	11
Tudor, Akkumulatorenfabr. Hagen	1,31	1,65	E_1 13,24	—	—	—	1,81	—	2,04	2,49	—
			E_2 19,67	—	1,67	1,98	2,44	—	2,74	3,30	—
Pollack	Entladung 1,0	—	SK_1 16,05	—	—	—	2,30	—	2,68[1]	—	—
	Ladung 0,72	—	SK_2 20,19	—	—	—	2,52	—	2,97[1]	—	—
Correns	Entladung 2 u. 1,52	—	H_2 24,05	—	—	—	1,49	—	1,87	2,49	—
C. W. Kayser	Ladung 1,33 u. 1,14	—	Q_2 34,5	—	—	—	2,32	—	2,61	3,48	—
G. Hagen, Kalk-Köln	Entladung 0,9	—	B_2 13,51	—	—	—	1,92	—	2,22	2,66	—
	Ladung 0,75	—	B_3 17,68	—	—	—	2,15	—	2,54	3,06	—
De Khotinsky, Gelnhausen	Entladung 0,87	1,77	N_2 24,8	—	0,81	—	1,17	—	1,45	1,77	—
	Ladung 0,75	0,75	N_3 31,98	—	1,25	—	1,84	—	2,28	2,78	—
Lehmann & Mann	—	—	F_2 19,98	—	—	—	2,1	—	2,60	—	—
			F_3 24,98	—	—	—	2,52	—	3,12	—	—
Schäfer & Heinemann, „Watt“	—	—	H_1 23,1	—	—	—	1,95	—	2,6	—	—
Gülcher	0,83	—	A_2 6,3	2,29	3,0	3,93	—	8,9	—	6,5	7,2

Zur Vergleichung der Leistung dieses Akkumulators mit der anderer bisher bewährter guter Akkumulatorentypen soll vorstehende

Zusammenstellung dienen. Es sind hierzu Zellen anderer Systeme ähnlicher Kapazität gewählt, die für diese geltenden Daten sind entnommen aus C. Heim, „Die Akkumulatoren für stationäre elektrische Anlagen“ (2. Aufl. 1897).

Das französische Marine-Laboratorium hat nach „L'Éclairage Électrique“ zwei Akkumulatorzellen, System Boese, untersucht, welche aus je drei negativen und zwei positiven Platten im Gesammtgewicht von 4 kg bestehen. Die aus Celluloid angefertigten Gefässe sind in Holzkästen eingesetzt. Zur Prüfung der Haltbarkeit wurde die Batterie seit Ende Juli 1896 fortwährend zwischen Paris und Sevran-Livrey hin- und hergesandt; dabei wurde sie jede Woche einmal mit der höchsten normalen Stromstärke von 10 A. geladen und entladen. Ausserdem wurden die Zellen nach zweimaliger Reise einmal entladen, blieben so acht Tage stehen und wurden dann kurzgeschlossen, um die Sulfatirung der Platten zu beobachten; durch diese Behandlung hatten die Zellen nach 2 Monaten noch keinen Schaden gelitten und im Oktober 1896 ausgeführte Kapazitätsbestimmungen hatten folgendes Ergebniss:

Stromstärke bei der Entladung in Ampère	Erhaltene Ampèrestunden	Kapazität pro kg Plattengewicht
3	75	18,7
5	68	17
10	56	14
18	50	12,2

1. Eine ganze Anzahl deutscher und ausländischer Patentschriften schreiben der Verwendung von Manganverbindungen bei Herstellung und Betrieb von Bleiakkumulatoren Vortheile zu. G. v. Knorre zeigt nun (Zeitschr. f. Elektroch. **3.** 362), dass Manganverbindungen aller Art im Akkumulator als Sauerstoffüberträger wirken und Nachtheil bringen. Seine Versuche ergaben nämlich folgendes:

Bringt man eine frisch geladene positive Platte in verdünnte Schwefelsäure, welche eine kleine Menge von Mangansulfat gelöst enthält, so entsteht alsbald die charakteristische Färbung der Uebermangansäure und die Flüssigkeit zeigt deutlich das Absorptionsspektrum derselben; man kann das Entstehen der Rothfärbung an der gesammten Berührungsfläche der positiven Platte mit der Flüssigkeit wahrnehmen.

Durch die Einwirkung des Bleisuperoxyds auf das in Lösung befindliche Mangansulfat entsteht demnach Uebermangansäure.

Dieses Verhalten erinnert an die von Hoppe-Seyler beschriebene Reaktion zur Prüfung auf Manganverbindungen; zur Ausführung dieser Probe versetzt man bekanntlich die auf Mangan zu prüfende chlorfreie Flüssigkeit mit etwas Bleisuperoxyd und Salpetersäure, kocht auf und lässt absetzen; bei Gegenwart von Manganverbindungen erscheint die Flüssigkeit in Folge der Bildung von Uebermangansäure tief roth gefärbt. Die Salpetersäure lässt sich übrigens bei der Probe von Hoppe-Seyler auch durch Schwefelsäure ersetzen, denn versetzt man verdünnte Schwefelsäure mit einer kleinen Menge Mangansulfat, fügt etwas Bleisuperoxyd hinzu und erhitzt zum Sieden, so entsteht ebenfalls sofort Uebermangansäure, welche die Flüssigkeit intensiv roth färbt und an dem Absorptionsspektrum erkannt werden kann.

Fügt man endlich zu verdünnter Schwefelsäure, welche etwas Mangansulfat enthält, Bleisuperoxyd, schüttelt um und lässt in der Kälte längere Zeit stehen (12 bis 24 Stunden), so zeigt sich schliesslich ebenfalls die Bildung von Uebermangansäure. Viel schneller entsteht allerdings die Rothfärbung bei Anwendung der frisch geladenen positiven Elektrodenplatten; in diesem Falle ist die Rothfärbung auch in der Kälte bereits nach einigen Minuten zu erkennen.

2. Hängt man eine frisch geladene Bleisuperoxydplatte, auf welcher sich etwas Mangansuperoxyd befindet, in reine verdünnte Schwefelsäure, so entsteht wiederum Uebermangansäure, welche durch die Färbung und das charakteristische Absorptionsspektrum erkennbar ist.

Für den Erfolg des Versuches ist es dabei gleichgültig, ob das Mangansuperoxyd mechanisch auf die Platte aufgestreut bezw. eingerieben, oder ob es elektrolytisch auf derselben niedergeschlagen ist.

3. Versetzt man verdünnte Schwefelsäure mit so viel Kaliumpermanganat, dass die Flüssigkeit deutlich roth gefärbt erscheint, und hängt man eine frisch formirte Bleischwammplatte herein, so verschwindet allmählich die Rothfärbung; es findet demnach durch das schwammige Blei eine Reduktion der Uebermangansäure statt; wesentlich beschleunigen lässt sich diese Reduktion, wenn durch Umrühren für Bewegung der Flüssigkeit Sorge getragen wird.

Hieraus erklärt sich auch die folgende Erscheinung: wenn man in verdünnte Schwefelsäure, welche etwas Mangansulfat gelöst enthält, von vornherein positive und negative Platten einhängt, so tritt nicht unter allen Umständen Rothfärbung der Flüssigkeit auf, vielmehr entsteht unter geeigneten Versuchsbedingungen eine merkliche Rothfärbung überhaupt nicht; offenbar wird die an den positiven Platten

gebildete Uebermangansäure durch die Bleischwammplatten sofort wieder reduzirt.

Nachweislich bildet sich also sowohl aus Mangansuperoxyd wie aus Mangansulfat, überhaupt aus allen Manganverbindungen, mögen sie auf den Bleischwammplatten oder Bleisuperoxydplatten anfänglich unlöslich vorhanden sein oder im Elektrolyten gelöst sich befinden, beim Betriebe der Zellen schliesslich Mangansulfat und Uebermangansäure, welche die Rolle eines Sauerstoffüberträgers von der positiven auf die negative Platte spielen; denn das Mangansulfat wird in stetem Kreislaufe an den Superoxydelektroden auf Kosten ihres verfügbaren Sauerstoffs zu Uebermangansäure oxydirt, an den Bleischwammelektroden auf Kosten des Bleischwammes wieder zu Mangansulfat reduzirt. Die Manganverbindungen wirken durch diesen Vorgang entladend auf den Akkumulator und drücken seine Kapazität herab; überlässt man einen geladenen, Manganverbindungen enthaltenden Akkumulator längere Zeit der Ruhe, so wird derselbe in Folge dessen verhältnissmässig schnell vollkommen entladen sein, während ein gut hergestellter Akkumulator, dessen Elektroden bezw. Elektrolyt manganfrei sind, nach derselben Zeit noch beträchtliche Reste der Ladung aufweist.

Jeder Zusatz von Manganverbindungen ist daher bei der Herstellung von Bleiakkumulatoren zu vermeiden. (Diese strenge Anforderung darf vielleicht praktisch dahin ermässigt werden: In betriebsfertigen Akkumulatoren dürfen keine wägbaren Mengen von Manganverbindungen vorhanden sein. Denn es lässt sich schwer entscheiden, ob nicht bei der Herstellung mancher Arten von Bleiakkumulatoren Manganverbindungen dienlich sind; sie müssen aber nachher wieder entfernt werden, was keine Schwierigkeiten macht, da ja alles Mangan schliesslich in Gestalt von Sulfat und Uebermangansäure gelöst ist und durch Entfernung der alten und Einfüllung frischer Säure aus dem Spiele kommt. Ferner ist der Nachweis des Mangans durch die tiefe Färbung der Uebermangansäure und ihr charakteristisches Absorptionsspektrum so scharf, dass auch unwägbare Spuren sich leicht zu erkennen geben, ohne dass sie jedoch einen messbaren Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Zellen ausüben. In der That bemerkt man auch bei tadellos arbeitenden Akkumulatoren manchmal eine zartrothe Hülle um die Superoxydplatten, welche sich spektralanalytisch als durch Uebermangansäure hervorgerufen erkennen lässt, ohne dass es gelingt, auf anderem Wege im Elektrolyten einen Mangangehalt nachzuweisen. D. Ref.)

Zur Entfernung des Bleisulfates aus Sammlerelektroden (D. R. P. Nr. 92276 vom 19. Januar 1896) bringen Dannert

und Zacharias die sulfatisirten Platten in ein Bad von Aetzbarytlösung [$Ba(OH)_2$]. Das Barium substituirt das Pb aus seiner Verbindung $PbSO_4$ und bildet $BaSO_4$. Die aus dem Barytbade genommene Platte wird gewaschen und sodann unter Strom gebracht, wodurch die auf der Oberfläche liegende Partie von $BaSO_4$ abgestossen und die Platte für die Stromwirkung ihrem gesammten Gehalt an aktiver Masse nach wieder zugänglich wird.

Hochspannungsakkumulatoren, aus einer grossen Anzahl sehr kleiner Zellen aufgebaute Batterien, finden rasch zunehmende Verwendung als nothwendiges Hülfsmittel bei mancherlei Untersuchungen und damit gewinnt auch ihre Einrichtung und Behandlung grössere Wichtigkeit. L. Zehnder hat schon vor drei Jahren in Wiedem. Ann. 49, 1893 eine zweckmässige 600zellige Akkumulatorenbatterie beschrieben. Viele Anfragen und ihm bekannt gegebene schlechte Erfahrungen Anderer mit diesem Apparte haben ihn veranlasst, eine Anleitung zur Behandlung solcher Hochspannungsakkumulatoren zu veröffentlichen (W. A. 60, 47—53), da er die vorgekommenen Störungen falscher Behandlung zuschreibt.

Man soll nicht in den kleinen Gefässen des Hochspannungsakkumulators formiren, sondern in grossen Trögen, und zwar mit höchstens 0,05 Ampère pro Zelle. Der Ladungsstrom soll im Maximum 0,1 Ampère sein. Zum Umformiren soll man mit 0,005 Ampère anfangen. Die Entladestromstärke soll nicht über 0,1 Ampère betragen. Kurzschlüsse können die formirten Schichten ablösen. Die unformirten Bleitheile, sowie die Kupferdrähte, soweit sie nicht in das Quecksilber tauchen, sollen frei von Feuchtigkeit und Hg sein und sind praktisch mit einer Vaselinschicht zu überziehen. Die Füllung (mit H_2SO_4 von 19—20° Baumé) soll nach Einführung der formirten und gereinigten Platten geschehen, und zwar soll das Niveau 2 cm vom Rande entfernt bleiben. Ueberlaufen ist durchaus zu vermeiden, wegen der dadurch leicht hervorgerufenen Isolationsfehler. Die Säure wird praktisch mit einer 3—5 mm dicken Paraffinölschicht bedeckt, wodurch die einzelnen Elemente viel gleichmässiger arbeiten, die Spannung sich länger hält und schliesslich das Verdunsten und Verspritzen der Säure fast ganz vermieden wird. Zur raschen und gleichmässigen Füllung der Elemente wird eine genau beschriebene Hebervorrichtung empfohlen. Während des Nichtgebrauchs sollen die Zellen nebeneinander geschaltet sein und nicht sich selbst überlassen bleiben, um eine verschiedene Entladung und Sulfatbildung zu vermeiden.

Ueber Einrichtung, Verwendung und Wirkung des aus 5000 bezw. 10000 Zellen bestehenden Hochspannungsakkumulators

des Jefferson Physical Laboratory an der Harvard University berichtet J. Trowbridge. (Electrical World 1897, 15.)

Die Aufgabe, Akkumulatoren mit Wechselstrom zu laden, ist schon mehrfach gelöst. Durch seine Sicherheit und seinen vorzüglichen Nutzeffekt — 96 % der Theorie — hat sich im Grossbetriebe das Verfahren von Ch. Pollak bewährt, welches den Zweck auf mechanische Weise erreicht. In der Zeitschrift für Elektrochemie 2, 133—136 findet sich das Verfahren von dem Erfinder selbst eingehend erläutert. Einen gleichfalls mechanischen Weg giebt O. Behrend an (D. R. P. No. 94671 vom 8. November 1896).

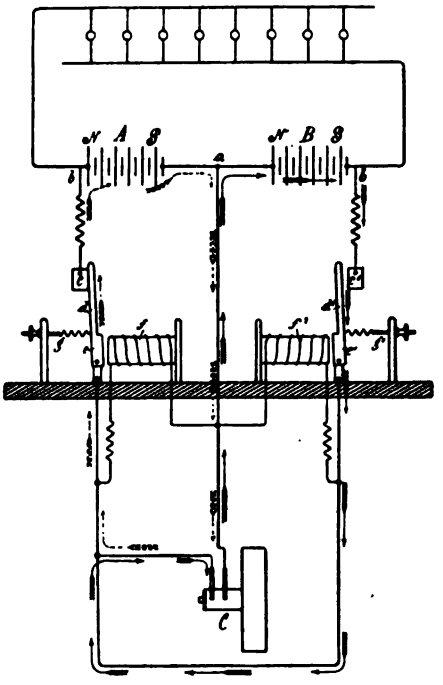


Fig. 95.

Die Batterie wird in zwei Gruppen A und B getheilt. Beide Gruppen werden bei a, wo sie an einander stossen, gemeinschaftlich mit dem einem Pol der Wechselstrommaschine C verbunden. Mit ihrem äusseren Ende b wird jede mit einem Kontakt c und c^1 verbunden. Jedem dieser beiden Kontakte gegenüber liegt eine Kontaktfeder d und d^1, die beide mit dem anderen Pol der Dynamomaschine verbunden sind. Jede derselben hat einen Anker e und e^1, welchem ein im Nebenschluss der Maschine liegender Elektromagnet f und f^1 gegenübersteht. Eine Abreissfeder g und g^1 sucht den Anker e und e^1 von seinem Elektromagneten zu entfernen und die Kontaktfeder d und d^1 mit dem entsprechenden Kontakt c und c^1 in Berührung zu halten.

Da die Elektromagnete polarisirt sind, so wirkt stets nur jeder zweite Impuls auf je einen der Elektromagnetanker.

Der Vorgang beim Laden der Akkumulatoren ist folgender:

Wird die Dynamomaschine angetrieben, so wird bei dem ersten Impuls der eine Elektromagnet f erregt, er zieht die ihm gegenüberliegende Armatur e an und entfernt die entsprechende Kontaktfeder d

von dem Kontakt *C*. Der Strom geht dann durch den anderen Kontakt e^1 und durchläuft in der Richtung der voll gezeichneten Pfeile die eine Gruppe *B* der Akkumulatorenbatterie. Beim nächsten Impuls wird der andere Elektromagnet c^1 erregt und unterbricht dadurch den zu ihm gehörenden Theil der Leitung. Der Strom geht dann durch den anderen Theil der Leitung und durchläuft die zweite Gruppe *A* in der Richtung der punktirt gezeichneten Pfeile. Auf diese Weise gehen unter Beibehaltung des Wechselstromes in der von der Mitte der Gruppen nach der Maschine führenden Leitung nur gleichgerichtete Ströme durch die Akkumulatoren.

Selbstredend lässt sich diese Vorrichtung auch zum Betriebe von elektrolytischen Bädern mit Wechselstrom verwenden.

Die beschriebene Vorrichtung kann in beliebiger Anzahl an beliebig vielen Stellen einer vorhandenen Wechselstromleitung eingeschaltet werden.

Auf ganz anderem, nämlich auf elektrochemischem Wege, erzielt Graetz (Zeitschrift für Elektrochemie **4**, 67) die Umwandlung von Wechselstrom in Gleichstrom. Es ist schon lange bekannt, dass eine elektrolytische Zelle, deren eine Elektrode aus Aluminium besteht, eine ausserordentliche Schwächung eines hindurchgeleiteten Stromes bewirkt, wenn die Aluminiumelektrode Anode ist und an ihr Sauerstoff auftritt, während sie keine erheblichen Stromänderungen verursacht, wenn die Aluminiumelektrode Kathode ist. Eine jede solche Zelle hält einer elektromotorischen Kraft von 22 Volt das Gleichgewicht, so dass Ströme von geringerer Spannung überhaupt nicht durch die Zelle gehen, Ströme von grösserer Spannung aber so, als ob diese Spannung um den Betrag von 22 Volt vermindert wäre. Durch eine Reihe solcher Zellen, hintereinander geschaltet, kann man daher einem primären Strom in der einen Richtung eine Gegenkraft entgegensetzen, welche der Anzahl der Zellen mal 22 Volt gleich ist. In dieser Richtung, in welcher das Aluminium Anode ist, geht dann von dem primären Strom, wenn seine Spannung kleiner als der genannte Betrag ist, kein messbarer Strom hindurch; in der entgegengesetzten Richtung aber ist der Strom durch die erzeugte Wasserstoffpolarisation nur wenig geschwächt — die Gegenkraft kann weniger als 1 Volt für jede Zelle betragen.

Die andere Elektrode der Zelle spielt keine wesentliche Rolle; sie kann aus Platin oder Kohle bestehen. Die Flüssigkeit muss die Eigenschaft besitzen, an der Anode direkt oder indirekt Sauerstoff zu entwickeln. Es eignen sich also verdünnte Schwefelsäure oder noch besser Alaunlösungen dazu.

Man giebt solchen Zellen passend den Namen Ventilzellen oder Drosselzellen, da sie den Strom in der einen Richtung abdrosseln. Sendet man durch eine solche Reihe von Zellen einen Wechselstrom hindurch und wählt die Anzahl der Zellen so gross, dass die Anodenpolarisation die Spannung des Wechselstromes überwiegt, so werden die positiven Stromtheile, in welchen Aluminium Anode würde, alle nicht hindurchgelassen und nur die negativen Stromtheile fliessen durch. Es sind also aus dem Wechselstrom die Stromtheile einer bestimmten Richtung sämmtlich abgesondert und es geht in Folge dessen ein unterbrochener Gleichstrom durch die Leitung. Dieser Gleichstrom hat jedoch naturgemäss nur die halbe Stärke des ursprünglichen Wechselstroms. Ein Verlust der halben Energie ist allerdings damit nicht verbunden; denn da die positiven Stromtheile gar nicht zu Stande kommen, so ist zur Erzeugung des Stromes auch nur die halbe Energie nothwendig.

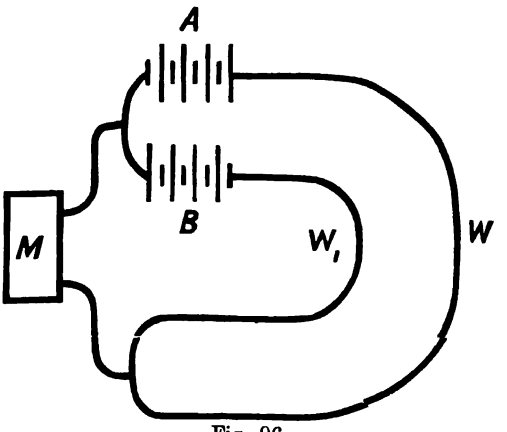


Fig. 96.

Man kann schon in dieser Weise die Aluminiumzellen zur Umwandlung von Wechselstrom in Gleichstrom benutzen, doch nur unvortheilhaft. Da die Stromtheile der einen Art ganz ausfallen, so fliesst der Gleichstrom nur unterbrochen; er hat in der Zeit der ersten halben Periode eine ansteigende und hierauf bis Null abnehmende Stärke; dann fliesst in der zweiten halben Periode kein Strom und dann geht es wieder in gleicher Weise weiter. Wollte man Akkumulatoren mit diesem so transformirten Strome laden, so müsste man die doppelte Ladezeit benutzen, da die maximale Stromstärke in der einen Hälfte der Periode thatsächlich vorhanden ist, in der andern Hälfte aber die Stromstärke Null herrscht.

Nun kann man aber ebenso in einem zweiten Stromkreise die andern Stromtheile für sich auffangen, indem man eine zweite Batterie solcher Zellen in umgekehrter Anordnung mit den Polen der Wechselstromquelle verbindet. In Fig. 20 ist *M* die Wechselstromquelle, *A* und *B* sind Batterien aus Drosselzellen, die langen Striche bedeuten die Aluminiumelektroden, die kurzen die Kohlenelektroden.

Im Drahte W fliessen die gleichgerichteten Stromtheile der einen Art, im Drahte W_1 diejenigen der anderen Art. Beide Stromtheile sind so getrennt und je durch einen besonderen Leiter gesendet. Der Apparat vertritt vollkommen einen Disjunktor und hat keine beweglichen Theile. Jeder der beiden Zweige W und W_1 führt nur die halbe Stromstärke.

Man kann aber endlich auch durch eine besondere Schaltung die beiden Stromtheile durch denselben Draht nach derselben Richtung senden, so dass damit der Wechselstrom vollständig in pulsirenden Gleichstrom verwandelt ist. Zu dem Zweck schaltet man, wie in Fig. 21 an jeden Pol der Wechselstromquelle zwei entgegengesetzt

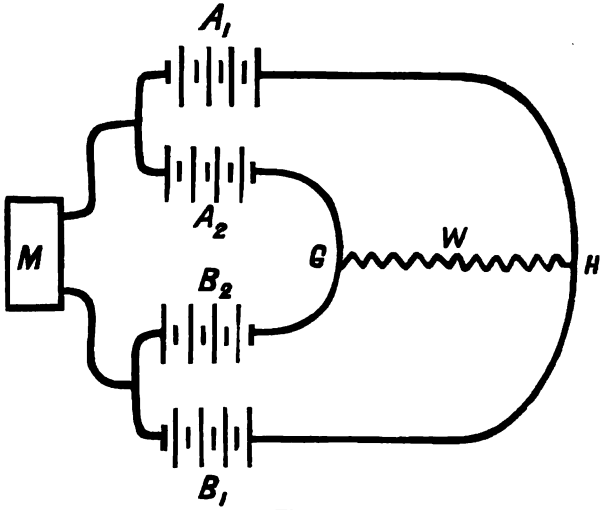


Fig. 97.

geschaltete Batterien $A_1\,A_2$ und $B_1\,B_2$ nebeneinander, verbindet hinten die gleichnamigen Pole (A_1 mit B_1 und A_2 mit B_2) und endlich diese bei G und H durch denjenigen Draht W, in welchem der Gleichstrom fliessen soll. Man sieht leicht, dass im Drahte W stets ein gleichgerichteter Strom fliesst, welches auch die augenblickliche Stromrichtung des Wechselstromes sei. Denn wenn der obere Pol von M positiv ist, so geht der Strom von M über $A_1\,G\,H\,B_2$ nach dem unteren Pol; wenn dagegen der untere Pol positiv ist, so geht der Strom über $B_1\,H\,G\,A_2$ nach dem oberen Pol, also beide Male in der Richtung von H nach G.

Hierbei ist nunmehr der Strom im Drahte $G\,H$ nicht während der Dauer einer halben Periode unterbrochen, sondern es schliesst sich ein auf- und absteigender Theil des pulsirenden Gleichstromes

unmittelbar an den vorhergehenden an. Die Stromstärke in *GH* ist bis auf die nothwendigen Verluste die nämliche wie die des ursprünglichen Wechselstromes; für die Spannung gilt dasselbe. Was den Betrag der Energie anbetrifft, den man bei dieser Umwandlung von Wechselstrom in Gleichstrom nach der letzten Anordnung verliert, so hängt dieser ab von dem Widerstand der Drosselzellen einerseits und andrerseits von dem Verhältniss der Grösse der beiden Polarisationen in beiden Richtungen des Stromes, also auch von der Natur der zweiten Elektrode. Der Widerstand der Zellen kann durch Vergrösserung der Querschnitte auf beliebig kleine Beträge hinuntergebracht werden. Da die Polarisation in der einen Richtung unter den gewählten Umständen 25 bis 30 mal so gross ist, als die in der andern Richtung, so erkennt man leicht, dass man auf diese Weise bis zu 93 % der Energie des Wechselstroms in Gleichstromenergie umwandeln kann.

Graetz erwähnt, dass die nämliche Methode zur Transformation gleichzeitig auch von Ch. Pollak aufgefunden und zum Theil durch Patente geschützt worden ist. (D. R. P. Nr. 92564 von 1896; Engl. Pat. Nr. 1069 von 1896). Pollak verwendet neutrale oder alkalische Lösungen als Elektrolyten und nicht gewöhnliches Handelsaluminium, sondern möglichst reines Metall; dadurch vermag er mit einer Drosselzelle nicht blos 25 bis 30 Volt, sondern bis zu 110 Volt aufzuhalten; eine Schwierigkeit liegt in der Beschaffung grösserer Mengen von genügend reinem Aluminium.

Die Bestrebungen zur technischen Verbesserung der Bleiakkumulatoren waren im Jahre 1897 sehr lebhaft. Weitaus die meisten patentirten Vorschläge beziehen sich auf

Neuerungen in Konstruktion und Herstellung von Trägern für die wirksame Masse.

Bekanntlich hat die Akkumulatorenfabrik Aktiengesellschaft in Hagen i. W. für Verwendungen, wobei die Akkumulatoren durch Rütteln und Schütteln mechanischen Beschädigungen ausgesetzt sind und zugleich sehr rasche Ladungen und Entladungen aushalten müssen, positive Platten eingeführt, welche nichts anderes darstellen als Gitterplatten ohne Füllung, die auf eine der Planté'schen ähnliche Weise formirt sind, also einen aus dem Blei des Gitters selbst erzeugten, sehr fest haftenden, dünnen Ueberzug von Bleisuperoxyd mit sehr grosser Oberfläche besitzen. Mit diesen Platten sind die Akkumulatorelektroden von Willard (U. S. A. P. Nr. 576177 vom 2. Februar 1897) bis auf eine kleine Formverände-

rung, bestehend in der Wellenform der Horizontalrippen, identisch. Auch die Platten von H. T. Cheswright (Engl. Pat. Nr. 9563 von 1897) zeigen damit grosse Uebereinstimmung.

Wenn man bedenkt, welche Unmasse von Konstruktionen für die bleiernen Träger der wirksamen Masse seit Jahren patentirt worden sind, so kann es nicht Wunder nehmen, dass die in den Patenten des Berichtsjahres beschriebenen Massenträger zwar manches Brauchbare, aber nichts wesentlich Neues bringen. Um derartige mehr oder minder komplizirte Plattengerippe handelt es sich in den Patenten von W. H. Smith und W. Willis (Engl. Pat. Nr. 13646 von 1896), M. O. A. Garreau (Engl. Pat. Nr. 16270 von 1896), E. W. Jungner (Engl. Pat. Nr. 16361 von 1897), J. Vaughan-Sherrin und

Fig. 98.

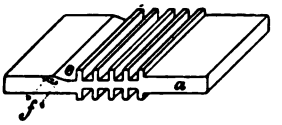


Fig. 99.

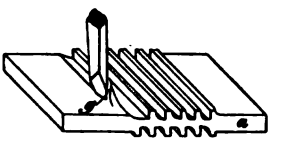


Fig. 100.

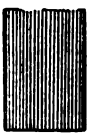


Fig. 101.

Fig. 102.

Fig. 103.

H. H. Sherrin (Engl. Pat. Nr. 16516 von 1896), M. M. Brophy und D. F. Andrews (Engl. Pat. Nr. 18046 von 1896), H. Leitner (Engl. Pat. Nr. 24472 von 1896), F. King (Engl. Pat. Nr. 29115 von 1896), Morris (U. S. A. P. Nr. 577771 von 1897), St. J. Martin (U. S. A. P. Nr. 579001 von 1897) und H. W. Headland (D. R. P. Nr. 90198 von 1896). Die von R. Kennedy (Engl. Pat. Nr. 19638) ersonnenen Massenträger sollen als doppelzellige Elektroden dienen, eine Verwendung, die wenig Zutrauen erweckt.

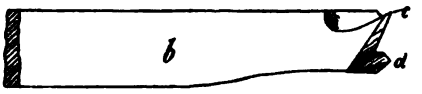
Majert und Berg's Akkumulatorelektroden für hohe Stromdichten und Kapazitäten (D. R. P. Nr. 94654 vom 28. November 1896, Engl. Pat. Nr. 996 von 1897) bestehen aus der vollen Kernplatte *a*, in welcher wie in Fig. 98 mit dem Stahl der Fig. 104, und zwar durch die Schneide *c* Rinnen ausgehoben sind, welche entweder in gerader oder in gewundener Richtung, wie solche in Fig. 100, 101, 102 und 103 dargestellt sind, verlaufen. Die geneigte Wand *f*

wird dann von einer zweiten Schneide *d* des Stahles bis zur Tiefe des Grundes *e* von dem Material der Kernplatte *a* losgetrennt und gleichzeitig auch senkrecht aufgebogen. Bei dieser Herstellungsweise findet ein Materialverlust statt, der sich nach der Breite und Tiefe der herzustellenden Rinnen richtet.

In Fig. 99 besteht die Platte ebenfalls aus der Kernplatte *a* und der Stahl nach Fig. 105 greift in das Material ein, trennt es in schräger Lage los und lässt es an seiner hinter der Schneide angeordneten Fläche *h*, die entsprechend gebogen oder gekrümmt ist, abgleiten, wobei es zugleich aufgerichtet wird. Im weiteren Arbeitsgange findet eine ebenso starke Abtrennung des Materials statt, so dass die Rippen in angemessener Entfernung von einander zu stehen kommen.

Ein Materialverlust findet hierbei nicht statt.

Fig. 104.



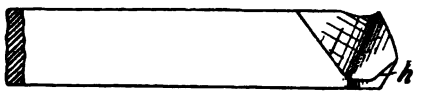


Fig. 105.

Fig. 104 zeigt den Stahl für die erste Herstellungsweise. Er besteht entweder aus einem Stahl mit zwei Schneiden *c d*, die so angeordnet sind, dass die Schneiden hintereinander und in angemessener versetzter Entfernung stehen, so dass einmal dadurch ein Hintereinanderarbeiten und ein Arbeiten im gewissen seitlichen Abstand möglich ist. Der seitliche Abstand beider Schneiden bedingt die Stärke der Rippen. Der in Fig. 150 dargestellte Stahl, mit welchem die in Fig. 99 gezeichnete Platte hergestellt wird, hat nur eine Schneide, hinter der eine gekrümmte Fläche *h* sich befindet, durch welche der von der Grundplatte *e* losgetrennte Streifen *g* sofort aufgerichtet wird. Durch die Form dieser Fläche wird die Stellung der Rippen bedingt.

In der beschriebenen Weise können die Platten sowohl auf der Drehbank als auch auf der Hobelmaschine angefertigt werden.

Als eine besondere Art von Masseträgern sind solche zu betrachten, bei welchen durch eine Schutzhülle aus nicht leitendem Material, selten aus Blei, die auf dem eigentlichen Träger ruhende wirksame Masse zusammengehalten und am Herausfallen gehindert wird. Ein bekannter Vertreter dieser Gruppe ist der Gülcher-Akkumulator, über welchen auf S. 202 sich Messungsergebnisse finden.

In Betreff der im Folgenden besprochenen neuerdings patentirten Konstruktionen liegen bisher keine Anhaltspunkte dafür vor, ob und in welcher Richtung sie älteren ähnlichen Anordnungen gegenüber Verbesserungen bedeuten.

Eine Akkumulator-Elektrodentasche von Contades (D.R.P. Nr. 94167 vom 9. Januar 1897) besteht aus zwei Theilen *A*, *B* (Fig. 106 und 107, welche aus porösem Material hergestellt und perforirt sein können. Die Löcher brauchen sich dabei nicht über die ganze Wand zu erstrecken. Die beiden Behältertheile, welche die positive Elektrode einschliessen und schützen, greifen ineinander und lassen beim Laden der Sammlerbatterie das Aufquellen der wirksamen Masse ohne erheblichen Widerstand vollziehen. Ferner kann hierdurch die Entladung sowie Ladung schnell und ohne die geringste Aenderung der Platte erfolgen und die Kapazität der Batterie erhöht werden.

Fig. 106.

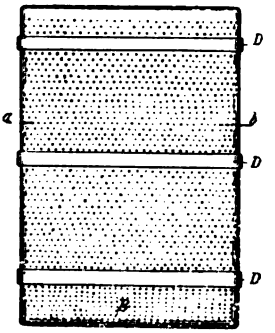


Fig. 107.

Der Elektrodenbehälter wird von elastischen Bändern oder Ringen *D* aus Kautschuk oder auch Metall, wie Blei, Zinn u. s. w., umgeben. Diese Anordnung ermöglicht, dass sich das Aufquellen ohne Beschädigung der Behälterwandungen vollziehen kann, und dass die wirksame Masse in sicherem Kontakt mit der metallischen Ableitung *C* bleibt. Es werden entweder zwei oder eine grössere Anzahl solcher Bänder verwendet.

Silberstein will die bisher als Schutzhülle für Akkumulatorelektroden vorgeschlagenen Stoffe, wie Filz, Asbest, Celluloid, Hartgummi, Pergament u. dgl. durch Holzkohle ersetzen, welche sich durch Durchlässigkeit und Widerstandsfähigkeit auszeichnen.

Die Herstellung der Holzkohle kann durch trockne (Feuer) oder nasse (Schwefelsäure) Verkohlung geschehet.

Die weitere Reinigung findet durch Auslaugen mit Mineralsäuren und Nachbehandlung durch Wasser statt, wodurch die etwa noch vorhandenen schädlichen Aschensalze aus der Holzkohle entfernt werden.

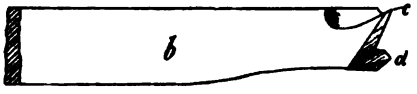
Die Anfertigung der Schutzhülle für die Elektrode geschieht in der Weise, dass Platten von gewünschter Grösse und Stärke direkt verkohlt und um die Elektrode herumgelegt werden, oder dass ein die wirksame Masse aufnehmender Schutzkasten aus Holzkohlenpulver

wird dann von einer zweiten Schneide *d* des Stahles bis zur Tiefe des Grundes *e* von dem Material der Kernplatte *a* losgetrennt und gleichzeitig auch senkrecht aufgebogen. Bei dieser Herstellungsweise findet ein Materialverlust statt, der sich nach der Breite und Tiefe der herzustellenden Rinnen richtet.

In Fig. 99 besteht die Platte ebenfalls aus der Kernplatte *a* und der Stahl nach Fig. 105 greift in das Material ein, trennt es in schräger Lage los und lässt es an seiner hinter der Schneide angeordneten Fläche *h*, die entsprechend gebogen oder gekrümmt ist, abgleiten, wobei es zugleich aufgerichtet wird. Im weiteren Arbeitsgange findet eine ebenso starke Abtrennung des Materials statt, so dass die Rippen in angemessener Entfernung von einander zu stehen kommen.

Ein Materialverlust findet hierbei nicht statt.

Fig. 104.



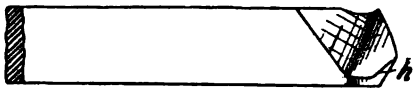


Fig. 105.

Fig. 104 zeigt den Stahl für die erste Herstellungsweise. Er besteht entweder aus einem Stahl mit zwei Schneiden *c d*, die so angeordnet sind, dass die Schneiden hintereinander und in angemessener versetzter Entfernung stehen, so dass einmal dadurch ein Hintereinanderarbeiten und ein Arbeiten im gewissen seitlichen Abstand möglich ist. Der seitliche Abstand beider Schneiden bedingt die Stärke der Rippen. Der in Fig. 150 dargestellte Stahl, mit welchem die in Fig. 99 gezeichnete Platte hergestellt wird, hat nur eine Schneide, hinter der eine gekrümmte Fläche *h* sich befindet, durch welche der von der Grundplatte *e* losgetrennte Streifen *g* sofort aufgerichtet wird. Durch die Form dieser Fläche wird die Stellung der Rippen bedingt.

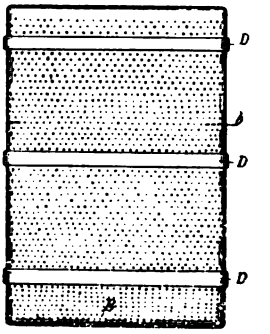
In der beschriebenen Weise können die Platten sowohl auf der Drehbank als auch auf der Hobelmaschine angefertigt werden.

Als eine besondere Art von Masseträgern sind solche zu betrachten, bei welchen durch eine Schutzhülle aus nicht leitendem Material, selten aus Blei, die auf dem eigentlichen Träger ruhende wirksame Masse zusammengehalten und am Herausfallen gehindert wird. Ein bekannter Vertreter dieser Gruppe ist der Gülcher-Akkumulator, über welchen auf S. 202 sich Messungsergebnisse finden.

In Betreff der im Folgenden besprochenen neuerdings patentirten Konstruktionen liegen bisher keine Anhaltspunkte dafür vor, ob und in welcher Richtung sie älteren ähnlichen Anordnungen gegenüber Verbesserungen bedeuten.

Eine Akkumulator-Elektrodentasche von Contades (D.R.P. Nr. 94167 vom 9. Januar 1897) besteht aus zwei Theilen *A*, *B* (Fig. 106 und 107, welche aus porösem Material hergestellt und perforirt sein können. Die Löcher brauchen sich dabei nicht über die ganze Wand zu erstrecken. Die beiden Behältertheile, welche die positive Elektrode einschliessen und schützen, greifen ineinander und lassen beim Laden der Sammlerbatterie das Aufquellen der wirksamen Masse ohne erheblichen Widerstand vollziehen. Ferner kann hierdurch die Entladung sowie Ladung schnell und ohne die geringste Aenderung der Platte erfolgen und die Kapazität der Batterie erhöht werden.

Fig. 106.



Der Elektrodenbehälter wird von elastischen Bändern oder Ringen *D* aus Kautschuk oder auch Metall, wie Blei, Zinn u. s. w., umgeben. Diese Anordnung ermöglicht, dass sich das Aufquellen ohne Beschädigung der Behälterwandungen vollziehen kann, und dass die wirksame Masse in sicherem Kontakt mit der metallischen Ableitung *C* bleibt. Es werden entweder zwei oder eine grössere Anzahl solcher Bänder verwendet.

Fig. 107.

Silberstein will die bisher als Schutzhülle für Akkumulatorelektroden vorgeschlagenen Stoffe, wie Filz, Asbest, Celluloid, Hartgummi, Pergament u. dgl. durch Holzkohle ersetzen, welche sich durch Durchlässigkeit und Widerstandsfähigkeit auszeichnen.

Die Herstellung der Holzkohle kann durch trockne (Feuer) oder nasse (Schwefelsäure) Verkohlung geschehet.

Die weitere Reinigung findet durch Auslaugen mit Mineralsäuren und Nachbehandlung durch Wasser statt, wodurch die etwa noch vorhandenen schädlichen Aschensalze aus der Holzkohle entfernt werden.

Die Anfertigung der Schutzhülle für die Elektrode geschieht in der Weise, dass Platten von gewünschter Grösse und Stärke direkt verkohlt und um die Elektrode herumgelegt werden, oder dass ein die wirksame Masse aufnehmender Schutzkasten aus Holzkohlenpulver

Fig. 110 ist ein Schnitt nach *C-D*.

Fig. 111 ist ein Schnitt nach *E-F*.

Fig. 112 veranschaulicht die Art und Weise, wie die einzelnen Formplatten übereinander gelegt werden.

Die nach Fig. 112 übereinander geschichteten Formplatten werden von einem Rahmen umgeben, welcher der äusseren Plattenform entspricht. Dieser Rahmen wird auf beiden Seiten durch ebene Platten abgedeckt, so dass die einzelnen Formplatten mit ihren Berührungsflächen dicht aufeinander liegen.

Die so gebildeten Gussformen werden mit Blei oder einem sonst geeigneten Metall ausgegossen. Den so erhaltenen Block zerschneidet man mittels einer Säge, welche die Wände oder Theile *a* wegnimmt. Man kann alsdann die übrigbleibenden Theile der aus Papiermasse, Gyps oder Presspappe bestehenden Formplatten leicht aus den Gitteröffnungen seitlich herausziehen. In den fertigen Gitterplatten werden die beiden Hälften in leicht verständlicher Weise durch Querstege zusammengehalten, welche durch Ausgiessen der Hohlräume *c* und *d* gebildet werden. Es ergiebt sich ohne Weiteres, dass man nach dem beschriebenen Verfahren leicht und schnell eine grosse Anzahl von Gitterplatten gleichzeitig herstellen und durch einfache Sägeschnitte in einzelne Platten zerlegen kann. Hierbei erzielt man eine grosse Ersparniss an Zeit sowohl als an Brennmaterial, während das Zersägen gleichzeitig die Entfernung der Formplatten aus den gegossenen Gitterplatten ausserordentlich erleichtert.

Die Schwierigkeiten beim Giessen von Akkumulatorelektroden-Gittern mit nach aussen verengten Nuten haben Kernaul und Hesse (D. R. P. Nr. 93574 vom 25. Dezember 1896) dadurch sehr geschickt beseitigt, dass sie die Rippenplatten zunächst bogenförmig giessen und dann aufbiegen. Bei diesem Verfahren können an der bogenförmigen Platte Rippen, welche am Fusse schmaler als an der Spitze, also unterschnitten sind, hergestellt werden, ohne dass die Zwischenräume (Nuten zwischen den Rippen) nach aussen enger werden, so dass also die Trennung der gegossenen Platte von der Form keine Schwierigkeiten bereitet. Wird alsdann die so erhaltene bogenförmige Rippenplatte in ebene Form aufgebogen, so rücken die Rippen an der Spitze näher zusammen, die Zwischenräume zwischen denselben werden dadurch aussen schmaler und man erhält die gewünschten, nach aussen verengten Nuten.

Auf der gegenüberstehenden Zeichnung ist eine zur Ausführung dieses Verfahrens geeignete Giessform in Fig. 113 im Vertikalschnitt und in Fig. 114 im Horizontalschnitt dargestellt. Um einen auf einer

Grundplatte *a* angebrachten senkrechten cylindrischen Dorn *b* wird eine entsprechende Anzahl aufrechtstehender Schienen *c* und *d* derart herumgestellt, dass zwischen denselben und dem Dorn *b* das gewünschte Profil der zu giessenden Platte freibleibt. Zu diesem Zweck werden zweckmässig abwechselnd breite, mit einer entsprechenden Rippe c^1 versehene Schienen *c* und schmale Schienen *d* verwendet, welche derart bemessen sind, dass sie in ihrer richtigen Stellung dicht aneinander anliegen. Es können entweder ringsherum nur diese Schienen *c* und *d* verwendet werden, oder wenn die zu giessende Platte nicht so gross werden soll, wie der Umfang des Dornes *b*

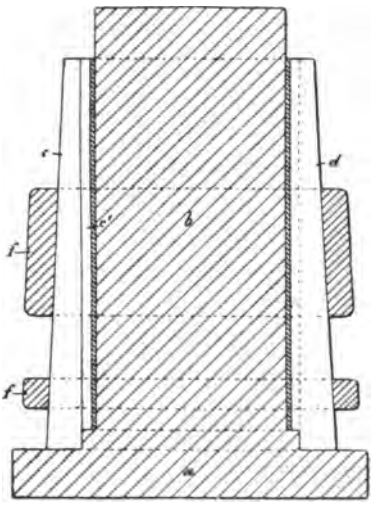


Fig. 113.

Fig. 114.

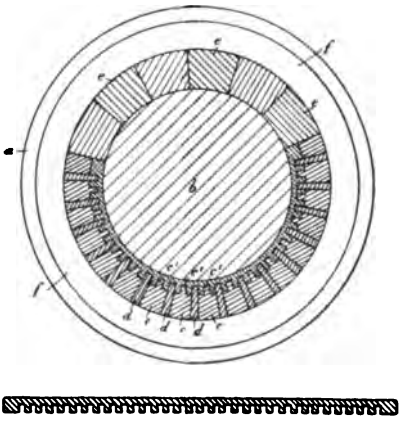


Fig. 115.

beträgt, so können behufs Ergänzung der Schienen *c d* zu einem vollständigen Ringe noch besondere breitere Füllschienen *e* verwendet werden. Die Schienen *c*, *d* und *e* sind sämmtlich nach oben keilförmig verjüngt und werden durch dieselben umfassende, nach unten auf dieselben aufgetriebene Ringe *f* gewölbeartig fest zusammengehalten. Die Anzahl, Lage und Höhe der Ringe *f* ist beliebig.

Wie aus Fig. 116 (a. f. S.), welche einen Theil des Horizontalabschnittes (Fig. 114) in grösserem Massstabe darstellt, ersichtlich, erhalten die Rippen c^1 der Schienen *c*, sowie die inneren Enden der Schienen *d* nicht radial, sondern parallel zu einander verlaufende seitliche Begrenzungsflächen, so dass sich für die an der zu giessenden Platte zu bildenden Rippen aussen eine entsprechend grössere Breite als

innen ergiebt, also unterschnittene Rippen hergestellt werden, während die Zwischenräume der Rippen (die Nuthen) aussen und innen gleiche Breite erhalten. In Folge dessen können nach beendigtem Guss und nachdem die Ringe *f* abgenommen sind, die Schienen *c* und *d* von der gegossenen Rippenplatte leicht abgenommen und entfernt werden. Die erhaltene bogenförmige Rippenplatte wird alsdann mittels einer geeigneten Vorrichtung in ebene Form aufgebogen, wobei der äussere Umfang der Platte, welcher bei der bogenförmigen Gestalt derselben grösser ist als der innere, sich mit dem inneren ausgleicht, folglich die Rippen an den Spitzen näher zusammenrücken und man dadurch die gewünschte ebene Rippenplatte mit nach aussen verengten Nuthen (Fig. 138) erhält.

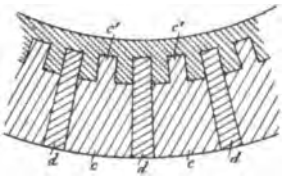


Fig. 116.

Will man diese Rippenplatten an der Rückseite behufs Versteifung mit Längsrippen versehen, so braucht, um dies zu erreichen, nur der Dorn *b* mit entsprechenden vertieften Ringnuten versehen zu werden, welche, indem sie sich beim Giessen ebenfalls mit Gussmaterial füllen, die gewünschten Längsrippen an der Platte liefern.

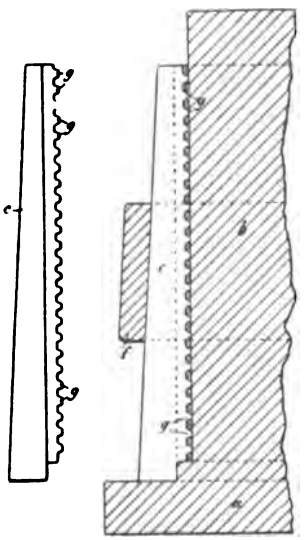


Fig. 117.

Ein Zusatzpatent (Nr. 93 985) beschreibt dann noch eine Ausführungsform, in welcher die Schienen (*c d*) mit nach der Spitze verjüngten Zähnen oder Warzen (*g*) versehen sind, zwecks Herstellung von durchbrochenen (Gitter-) Rippenplatten mit nach beiden Seiten verengten Nuthen oder Aussparungen.

Das U. S. A. P. No. 579877 von 1897 bezieht sich auf eine von F. King erfundene Giessmaschine und ist identisch mit dem schon im Jahrbuch **3.** 150 besprochenen Engl. Pat. No. 4434 von 1896.

Zur Herstellung eines gleichmässig porösen Gusses wird nach Ch. Pollak (D. R. P. Nr. 94004 von 1896 sowie Engl. Pat. Nr. 13520 von 1896) die Giessform mit einem sehr feinkörnigen oder pulverförmigen Körper, welcher die Schmelztemperatur des betreffenden Metalles aushalten kann, gefüllt und gut vorgewärmt, worauf das geschmolzene Metall vorsichtig eingegossen wird

und unter einem passenden, gewöhnlich recht grossen Druck bis zum Erstarren verbleibt. Nach dem Herausnehmen des Gussstückes aus der Form kann der feinkörnige Körper abgelöst und ausgewaschen werden. Das Gelingen des porösen Gusses ist hier von einer genügenden Durchwärmung der Form und des Pulvers, sowie von der Anwendung eines ausreichenden Druckes abhängig, da sonst die geschmolzenen Metalltheilchen, welche an ihrer Oberfläche meistens einen sehr starken Zusammenhang haben, nicht in die äusserst kleinen Zwischenräume des Pulvers hineindringen würden.

Von besonderer Bedeutung ist die Herstellung von Gusskörpern, welche aus einem massiven Kerne beliebiger Gestalt und einem mit demselben innigst verschmolzenen porösen Theile bestehen. Nach dem vorliegenden Verfahren wird der massive Kern aus Metall in die Form hineingestellt, welche dann mit dem feinkörnigen Körper gefüllt wird. Die Form wird nun so lange vorgewärmt, bis der massive Kern entweder zu schmelzen beginnt oder sich nahe daran befindet, worauf das heiss geschmolzene Metall vorsichtig eingefüllt werden kann und unter starkem Druck, welcher durch einen Gusskopf oder auf eine andere Weise erzeugt werden kann, bis zum Erstarren belassen wird. Der Vorgang in der Giessform ist nun je nach dem Grade der Vorwärmung des pulverförmigen Körpers und massiven Metallkernes entweder ein derartiger, dass zur Zeit des Einfüllens des geschmolzenen Metalles der massive Kern bereits selbst geschmolzen ist und unter dem Druck des nachgefüllten Metalles in die Poren des Pulvers hineindringt, während das frische Metall dasjenige des Kernes ersetzt und dessen Form unverändert erhält, oder dass das frische Metall in die Poren sofort eindringt und durch seine hohe Temperatur auch den massiven Metallkern vollständig oder nur an der Oberfläche zum Schmelzen bringt und auf diesem Wege mit dem porösen Theile verbindet. Sollte als Kern nicht dasselbe Metall wie zum Einfüllen Verwendung finden, so werden sich der Kern und der poröse Theil nur verlöthen. Nach dem Herausnehmen des Gussstückes aus der Form kann der pulverförmige Körper, welcher z. B. aus fein zerstossenem getrocknetem Kochsalz oder einem anderen Körper bestehen kann, durch Auflösen und Auslaugen entfernt werden.

Eine weitere Abänderung des Verfahrens besteht darin, dass man unter gewissen Verhältnissen statt eines massiven Metallkernes, welcher in die Form hineingestellt werden soll, durch ein vor dem Guss vorsichtig zu entfernendes Kernmodell in der Form einen freien Raum von der erforderlichen Gestalt lassen kann, worauf das weitere Verfahren, wie bereits beschrieben, angewendet werden kann. Auf

diesem Wege kann man Körper beliebiger Gestalt, aus einem äusserst feinen porösen und einem damit in vollkommenster Weise verbundenen massiven Theile bestehend, durch einmaligen Guss erzeugen.

Eine besondere Anwendung dieses Verfahrens bildet die Herstellung von Platten für elektrische Sammler, von denen einige gebräuchliche Ausführungsformen in der untenstehenden Zeichnung dargestellt sind, wo *a* den Kern und *b* den porösen Theil bei dem Querschnitt bezeichnen. Nach Fig. 118 besteht der Kern aus einer massiven Schicht gleicher Stärke, welche auf beiden Seiten mit einer porösen Schicht umgeben ist. Nach Fig. 119 hat der Kern die Gestalt eines Gitters, welches in verschiedenen Ausführungen gedacht werden kann. Nach Fig. 120 bildet der Kern eine mit Rippen und zahlreichen Zacken versehene Platte, und in Fig. 121 ist der poröse Theil nur mit einem massiven Rahmen umgeben. Alle diese Gestalten lassen sich nach dem hier angegebenen Verfahren leicht durch einmaliges Giessen herstellen. Von weiteren Anwendungen des Verfahrens möge noch die Herstellung poröser Gefässe und Scheidewände aller Art erwähnt werden.

Fig. 118.

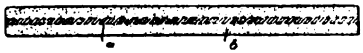


Fig. 119.

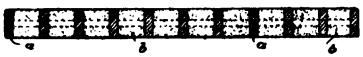
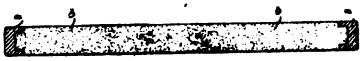


Fig. 120.

Fig. 121.



Für die elektrochemische Erzeugung der wirksamen Masse ist man schon lange mit Erfolg bestrebt gewesen, das Planté'sche Formirungsverfahren zu verbessern, um die Zeitdauer des Prozesses auf einen kleinen Bruchtheil der ursprünglich erforderlichen abzukürzen; auch jetzt noch tauchen eine Anzahl Patente auf, welche diesen Zweck im Auge haben.

So setzt L. Lucas (D. R. P. Nr. 90446 von 1896, Engl. Pat. Nr. 28511 von 1896) der beim Formiren dienenden Schwefelsäure Ueberchlorsäure oder deren Salze zu. Hierbei bildet sich auf der positiven Platte ein dicht haftender Ueberzug von Bleisuperoxyd, an der negativen bildet sich Wasserstoff oder es wird dort eine vorher positiv formirte Platte zwecks Umwandlung in Bleischwamm umgeladen.

Die Ueberchlorsäure hat vor den bis jetzt verwendeten Chlorverbindungen, wie Chlorsäure und Salzsäure, den Vortheil, dass sie durch die Elektrolyse nicht verändert wird und sonach bei ihrer

Verwendung eine Chlorentwicklung fortfällt, und die Formationslösungen immer wieder benutzt werden können, während sie bei Anwendung von Chlorsäure nach ein- bis zweimaliger Benutzung weggegossen werden müssen. Denn die Chlorsäure wird zu Salzsäure reduzirt, nicht aber die beständigere Ueberchlorsäure.

Zu gleichem Zwecke schlagen H. W. Handcock und A. H. Dykes (Engl. Pat. Nr. 1204 von 1897) einen Zusatz von Ammoniumnitrit vor, das besser wirken soll, als die Nitrite der Alkalimetalle; ebenso günstig sollen organische Amine wirken.

Die Verwendung von essigsaurem Alkali, welche keineswegs neu ist, empfiehlt L. Guelzow (Engl. Pat. Nr. 19846 von 1897); die Platten sind mit einer Art Schutzhülle aus Asbeststreifen versehen.

Ebenfalls essigsaure Salze bei der Formirung ihrer Akkumulatorplatten verwenden G. W. Harris und R. J. Holland (Engl. Pat. Nr. 251 von 1897). Die Bleiplatten bestehen aus einer Anzahl sich kreuzender Rippen, zwischen welchen quadratische oder viereckige Zwischenräume bleiben (Fig. 122 und 123). Am oberen Ende tragen dieselben die Bügel *B* mit den Nuthen *C* zur Aufnahme der Polverbindungen *D* und *E*. Die Formirung der positiven Platten geschieht folgendermassen: Die gegossenen Platten werden zunächst kurze Zeit in ein Bad gebracht, in welchem sie einen dünnen Ueberzug von schwefelsaurem Bleioxyd erhalten. Dieses Bad besteht aus verdünnter Schwefelsäure und Essigsäure oder Salpetersäure. Hierauf werden die Platten in einem Bade aus mässig starker Lösung von Magnesiumsulfat und kleinen Mengen von Schwefelsäure und Essigsäure sowie essigsaurem Magnesium unter dem Einflusse eines nicht zu starken Stromes formirt.

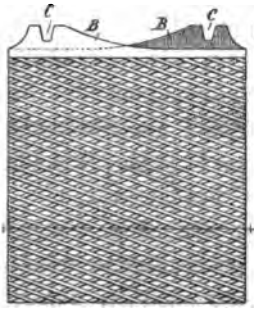


Fig. 122.

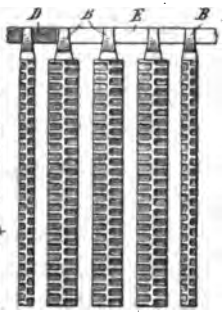


Fig. 123.

Durch das essigsaure und schwefelsaure Magnesium soll die Ueberführung des Bleisulfates in Bleisuperoxyd erleichtert werden.

Der Unterschied zwischen diesen Platten und den bekannten Gitterplatten ohne Füllung der Akkumulatorenfabrik Hagen i. W. ist sehr gering.

Auf ganz anderem Wege sucht J. Walter das Ziel zu erreichen; er benutzt zur Herstellung der wirksamen Masse elektrolytisch ge-

wonnene Legirungen von Blei mit sehr leicht angreifbaren Metallen, wie Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Aluminium, Mangan, Chrom. Die Oeffnungen der Gitter aus Reinblei oder Hartblei werden mit solchen Legirungen ausgegossen.

Das mit dem Pb legirte Nebenmetall wird entweder schon vor dem Gebrauch oder nach und nach während desselben durch Auflösen entfernt und es hinterbleibt eine sehr poröse, gut zusammenhängende Elektrode; werden Ca, Ba, Sr benutzt, so bleiben diese theilweise als Sulfate zurück, das Zusammenhalten als Kitt unterstützend. Cr oder Mn für sich oder zugleich mit einem andern der obengenannten Metalle als Pb-Legirung verwendet, bewirken eine leichtere Elektrodenformirung durch Auflockerung des Pb. (Zeitschr. f. Elektroch. **3.** 449.)

Das Engl. Pat. Nr. 10254 von 1897 von W. A. Boese bezieht sich auf die bekannten Boese'schen Masseplatten, welche durch das D. R. P. Nr. 78865 von 1892 geschützt sind, und D. R. P. Nr. 93043 von 1894 ist ein Zusatzpatent von Boese, welches den Ersatz der nach D. R. P. Nr. 78865 als Bindemittel verwendeten Theerdestillationsrückstände durch Phenole, wie Phenol, Kresol, Naphthol, Pyrogallol, Tanin u. s. w. beansprucht.

E. Marckwald will (Engl. Pat. Nr. 9914 von 1897) dadurch besonders poröse und harte Platten erhalten, dass er die Bleioxyde mit Milch zu einer Paste anrührt; denselben Erfolg soll nach diesem Erfinder (Engl. Pat. Nr. 9913 von 1897) verdünnte Buttersäure oder Milchsäure als Pastirungsflüssigkeit ergeben, wobei sich basische buttersaure und milchsaure Salze von der Zusammensetzung $2\,PbO \cdot C_4H_8O_2$ und $3\,PbO \cdot C_4H_8O_2$, bezw. $2\,PbO \cdot C_3H_8O_3$ und $3\,PbO \cdot C_3H_6O_3$ bilden sollen. (?)

Masseplatten ohne jedes Bindemittel, welche ihre Porosität durch Beimischung bestimmter Mengen von kohlensaurem Blei zu den Bleioxyden erlangen, hat sich J. Celestre durch das Engl. Pat. Nr. 26491 von 1896 schützen lassen.

Die Akkumulatorelektrode von H. Woodward (U. S. A. P. Nr. 571143 von 1896) besteht aus einer gelochten Bleiröhre *A* (Fig. 124), deren Querschnitt zur Vergrösserung der Oberfläche wellenförmig ist. An beiden Enden ist die Röhre durch die Böden *B* und *C* abgeschlossen und ein durch die Mitte gehender Bleikern *D* dient als Pol. Die aktive Masse ist in Gestalt zahlreicher Mennigekügelchen *E* in die Röhre gebracht, und zwar ist zwischen zwei Lagen von Kügelchen immer eine Bleiplatte *F* geschoben, wodurch Zwischenräume entstehen, welche dem Elektrolyt das Eindringen erleichtern. Die

Kautschukringe *G* dienen zur Isolirung dieser Elektrode gegen benachbarte.

Nach dem Engl. Pat. Nr. 29907 von 1896 von C. Brault werden Akkumulatorplatten in folgender Weise hergestellt: Die Platten bestehen aus einer Blei-Antimonlegirung und bilden einen zweitheiligen Rost. Die Füllmasse, bestehend aus

100 Gewichtstheilen Bleiglätte und
13 Gewichtstheilen schwefelsaurem Kalium,

oder

100 Gewichtstheilen Bleiglätte und
10 Gewichtstheilen Bittersalz,

oder

100 Gewichtstheilen Mennige und
10 Gewichtstheilen schwefelsaurem Ammonium,

wird zu einer Paste angerührt und sodann das Ganze nach (Fig. 125) durch den Stempel 5 in der Form 2 gepresst, bis die beiden Roste 1 und 4 sich berühren; hierauf legt man die Platte einige Stunden in eine schwache Schwefelsäurelösung und trocknet dieselbe nach dem Herausnehmen.

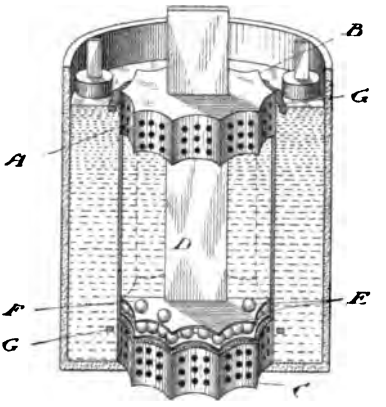


Fig. 124.

Einen für Fahrräder bestimmten Akkumulator haben C. P. F. Clerc und A. G. Pincault konstruirt (Engl. Pat. Nr. 25948 von 1896). Fig. 126 stellt einen Akkumulator mit drei negativen *b* und zwei positiven Platten *a* dar; Fig. 127 zeigt eine positive Platte in Ansicht. Die Platten *a* sitzen in perforirten Hülsen *d* aus Gummi oder Celluloid; die Löcher sind klein genug, um das Herausfallen der aktiven Masse zu verhindern. Zwischen je eine positive und negative Platte sind isolirende Distanzstücke *e, h, f, g* gebracht, wodurch dieselben festgelegt werden und ein Kurzschluss verhindert wird. Das Ganze ist in einem Gefässe *i* aus nichtleitendem Materiale (Gummi oder Celluloid), welches dicht verschlossen ist, untergebracht. Für die Entladung werden an Stelle der Bleiplatten Zinkplatten für die negativen Elektroden benutzt, um das Gewicht zu vermindern und die elektromotorische Kraft zu erhöhen. Mehrere Einzelakkumulatoren werden in einem Stahlblechkasten vereinigt,

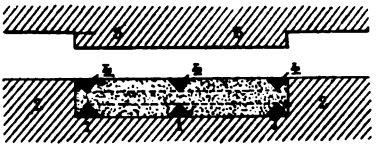


Fig. 125.

welcher nach Fig. 128 auf einer Gestellstange q des Fahrrades befestigt wird.

Sehr komplizirte Sammlerplatten mit einer Bimssteinplatte

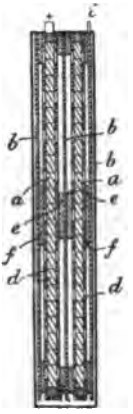


Fig. 126.

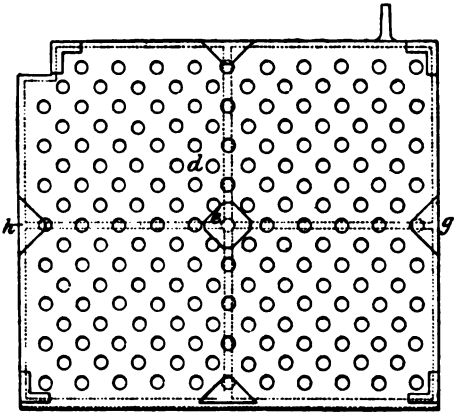


Fig. 127.

als Kern und einem durchlochten Bleikasten als Hülle beschreibt das U. S. A. P. Nr. 578710 von 1897 von C. T. Barrett.

H. W. Headland (Engl. Pat. Nr. 535 von 1896) legt die Elektroden für Primär- und Sekundärelemente im Gefässe fest durch schmale, nach Fig. 129 und 130 angebrachte Gummistreifen. Diese Streifen sind bei Elementen mit einer Nuth a^1 zur Aufnahme der Elektrode, bei Akkumulatoren mit zwei Nuthen zur Aufnahme einer Platte B und der perforirten Celluloidplatte C versehen. Letztere dient zur Verhinderung eines Kurzschlusses beim Herausfallen aktiver Masse B^1 aus den Platten. Fig. 153 stellt die Anwendung auf einen Akkumulator dar.

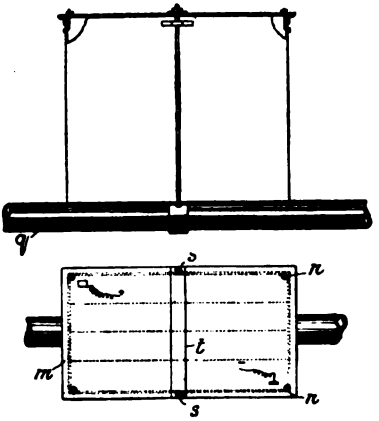


Fig. 128.

Immer noch ist kein Nicht-Bleiakkumulator bekannt, der mit den üblichen Akkumulatoren ernsthaft in Wettbewerb treten könnte. Die meisten Neuerungen in dieser Hinsicht sind derart, dass man ohne Versuche anzustellen ihre Aussichtslosigkeit vorhersagen kann.

In Julien's neuem **Akkumulator** (D. R. P. Nr. 91050 von 1896) besteht der negative Pol aus einer Zinkplatte, die in Natronlauge eintaucht; der positive Pol besteht aus einer mit Bleisuperoxyd bedeckten Platte aus Blei oder Bleilegirung und taucht in wässerige Schwefelsäure.

In Fig. 131 und 132, welche einige Ausführungsformen des Elementes darstellen sollen, bedeutet *P* die positive Elektrode, *N* die

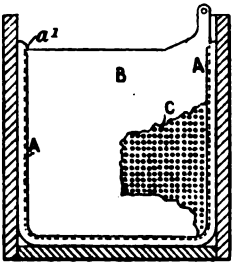


Fig. 129.

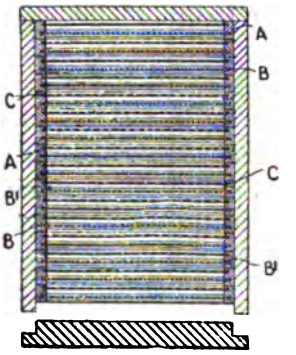


Fig. 130.

negative Elektrode, *V* das poröse Gefäss, *S* die Natriumhydroxydlauge, *O* die wässerige Schwefelsäure und *R* den äusseren Behälter.

Die dieser Art zusammengesetzte Sekundärbatterie mit zwei Flüssigkeiten liefert eine bisher unbekannte elektromotorische Kraft,

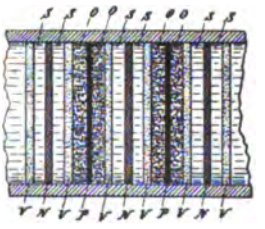


Fig. 131.

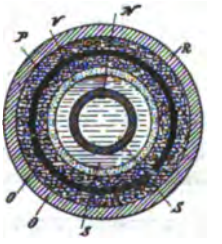


Fig. 132.

nämlich 3,5 Volt; unbekannt ist aber auch, aus welchem Material das poröse Gefäss hergestellt werden soll. Ganz die gleiche Zelle beschreibt übrigens auch H. Lake und giebt ihre elektromotorische Kraft zu 3,2—3,3 Volt an.

Der vorhingenannte Erfinder J. Julien stellt **Akkumulatorplatten** auf elektrolytischem Wege her (Engl. Pat. Nr. 7259 von 1896), indem auf einer Kupferplatte zunächst eine dünne Kupferschicht

galvanoplastisch aufgetragen wird; hierauf wird dieselbe mit einem Amalgam bedeckt und erhält sodann als Elektrode in einem entsprechenden Bade einen Zink- oder Cadmiumüberzug.

S. Pitt schützt die Zinkelektrode in Zink-Bleisuperoxydakkumulatoren dadurch gegen den nutzlosen Angriff der Schwefelsäure, dass er sie in gut amalgamirtem Zustande erhält, indem er sie in ein kleines Gefäss mit Quecksilber einsetzt (Engl. Pat. Nr. 15013 von 1897).

Vom Leclanché-Element leiten sich zwei Arten von Akkumulatoren ab. Die Beschreibung des einen, welchen sich A. Heil hat patentiren lassen (D. R. P. Nr. 92885 von 1896 und Engl. Pat. Nr. 29307 von 1896), ist in mehreren Punkten unklar. Die Anode besteht aus einem mit oxydfreiem Bleipulver bedeckten Bleiblech oder aus einer Zinkplatte. Die Kathode ist eine Kohle-Braunstein-Elektrode, welche in einem chlorhaltigen, stickstofffreien Elektrolyten durch Stromzuführung reduzirt und danach durch die umgekehrte Stromzuleitung chlorirt wird. Für den Betrieb werden beide Elektroden in Chlorammoniumlösung eingetaucht. Besondere Vortheile dieses Sekundärelementes sollen darin bestehen, dass die aufgenommene Energie nicht durch Lokalstrombildung in der Ruhezeit vernichtet wird, dass das Element mit viel stärkeren Strömen als die bisher bekannten Akkumulatoren geladen werden kann, und dass es, ohne Schaden zu nehmen, Kurzschlüsse aushält. Es bedarf keiner Säure und kann auch vortheilhaft als stets wieder zu ladendes Trockenelement hergestellt werden.

Das früher erwähnte Element von Pullen (Engl. Pat. Nr. 16069) soll auch als Akkumulator empfehlenswerth sein. Die Annahme, dass beim Laden in starker Schwefelsäure gelöstes Mangansulfat sich an der Anode in Braunstein zurückverwandle, setzt einen starken Glauben voraus.

Die Akkumulatorenfabrikation wächst stetig, da die Verwendung der Akkumulatoren andauernd Fortschritte macht. Der Reihe nach ersetzen die grossen Postämter ihre umfangreichen galvanischen Batterien durch Akkumulatoren; fortwährend kommen neue elektrische Centralen für Beleuchtung in Betrieb, die als Regulatoren der Akkumulatoren bedürfen; schliesslich fallen die elektrischen Strassenbahnen ganz besonders ins Gewicht, da sie in rascher Entwickelung begriffen sind und für zwei ganz verschiedene Zwecke Akkumulatoren verwenden. Einmal werden manche Strecken mit Akkumulatorenwagen befahren, ein Umstand, der den Bestrebungen zur Herstellung transportabler Zellen einen lebhaften Antrieb gegeben hat; ferner dienen in den Centralen, welche den Strom für die mit Leitungsnetz be-

triebenen Strecken liefern, grosse Sammlerbatterien, sogenanntn Pufferbatterien, zum Ausgleich des sehr schwankenden Strombedarfs. In all diesen Verwendungen haben sich die Akkumulatoren bewährt; die Erörterung dieser Verhältnisse gehört aber nicht in das Gebiet der Elektrochemie, sondernder Elektrotechnik.

Es folgt eine Liste der deutschen, englischen und amerikanischen Patente auf dem Gebiete der Akkumulatoren; wie gewöhnlich ist sie reichhaltiger als die vorhergehenden Besprechungen, im Wesentlichen deshalb, weil viele „Erfindungen" genügend berücksichtigt sind, wenn man sie mit Namen und Nummer registrirt.

Deutsche Patente.

Lucas Nr. 90446 von 1896.
Grünwald Nr. 91970 von 1896.
Mouterde, Chavant und George Nr. 92328 von 1896.
Schneider Nr. 92438 von 1896.
Boese Nr. 93043 von 1894.
Kernaul und Hesse Nr. 93574 von 1896.
Pescetto Nr. 93984 von 1896.
Kernaul und Hesse Nr. 93985 von 1897.
Pollak Nr. 94004 von 1896.
Majert Nr. 94138 von 1896.
De Contades Nr. 94167 von 1897.
Majert Nr. 94654 von 1896.
Strömberg Nr. 94668 von 1896.
Behrend Nr. 94671 von 1897.
Schneider Nr. 95188 von 1897.
Franke Nr. 95661 von 1896.

Englische Patente.

Harris und Holland Nr. 251 von 1897.
Rooney Nr. 272 von 1897.
King Nr. 425 von 1897.
Majert Nr. 996 von 1897.
Handcock und Dykes Nr. 1204 von 1897.
Howes Nr. 1228 von 1896.
Barrett Nr. 6818 von 1897.
Julien Nr. 7255 von 1896.
Commelin und Viau Nr. 8080 von 1896.
Cheswright Nr. 9563 von 1897.
Markwald Nr. 9913 und 9914 von 1897.
Boese Nr. 10254 von 1897.
Grindle Nr. 10472 von 1896.
Tudor Nr. 10718 von 1896.
Grünwald Nr. 11732 von 1896.
Schneider Nr. 12714 von 1897.
Strömberg Nr. 13200 von 1896.
Pollak Nr. 13520 von 1896.
Smith und Smith Nr. 13646.
Lager, Bomel u. Société / Buisson, Berges u. Co. } Nr. 15013 v. 1897.
Clerc, Hatch und Taylor Nr. 15510 von 1897.
Garreau Nr. 16270 von 1896.
Jungner Nr. 16331 und 16362 von 1897.
Vaughan-Sherrin Nr. 16516 von 1896.
Hammacher Nr. 17161 von 1896.
Brophy Nr. 18046 von 1896.
Conder und Michelot Nr. 18981 von 1896.
Kennedy Nr. 19638 von 1897.
Guelzow Nr. 19846 von 1897.
Liardet Nr. 21273 von 1896.
Electric Miners Lamp Co. und Rosenthal Nr. 21749 von 1869.

Amerikanische Patente.

Sämmtlich von 1897.

Harris und Holland Nr. 574417.
Rooney Nr. 574826.
Schneider Nr. 576164.
Willard Nr. 576177 und 576178.
Morris Nr. 577771.
Barrett Nr. 578710.
Kitsey Nr. 578823.
Hammacher Nr. 578870.

Linde Nr. 578887.
Martin Nr. 579001.
Epstein Nr. 579361.
King Nr. 579877.
Morison Nr. 580139.
Schneider Nr. 580428.
Harris Nr. 581283.
Majert Nr. 582936.
Bramwell Nr. 583323.
Krotz Nr. 583912.
Patton Nr. 584649.
Hatch Nr. 585472 und 585473.
Cox Nr. 585620.
Pullen Nr. 585699.
Samiels Nr. 585853.
King Nr. 586044.
Sherrin Nr. 588189.
Hammacher Nr. 588905.
Still Nr. 589042.
Headland Nr. 589830.
Leitner Nr. 589842.
Hart Nr. 590152.
de Contades Nr. 590930.
Ashley Nr. 581265.
Lloyd Nr. 591855.

Anderweitige Quellen elektrischer Energie.

Die Energie der Kohle lässt sich ausser durch Vermittlung galvanischer Elemente auch mittels **Thermoelementen** in elektrische Energie umsetzen, und dieser Weg ist praktisch gangbar. In der That liegt in der Gülcher'schen Thermosäule ein für schwachen Strombedarf vielgebrauchter, zweckmässiger Apparat vor. Alle Versuche jedoch, Thermosäulen in grossem Maassstabe auszuführen, waren bisher ohne Erfolg.

Der von H. J. Dowsing (Engl. Pat. Nr. 14639 von 1896) gemachte Vorschlag, diejenige Wärme, welche die Auspuffgase von Dampfmaschinen, Gaskraftmaschinen und dergl. mit sich führen, zum Betriebe von Thermosäulen zu verwenden, sieht nicht vielversprechend aus, da bestimmte Angaben über die Art der Thermoelemente fehlen und die bisher bekannten Elemente unter diesen Umständen wohl nur eine minimale elektromotorische Kraft entwickeln.

In der Elektr. Rev. vom 24. Februar 1897 vertritt Asher die Ansicht, dass alle von galvanischen Elementen gelieferte Elektricität Thermoelektricität sei, hervorgerufen durch die bei den chemischen Umsetzungen in den Zellen entwickelte Wärme. Er schlägt deshalb vor, in galvanischen Elementen beide Elektroden aus dem gleichen Metall anzufertigen und den Strom dadurch zu erzeugen, dass man die eine Elektrode erwärmt, die andere kühl hält. Auf diese Weise

hofft Asher das Problem der Umwandlung von Kohle in elektrische Energie um einen guten Schritt der Lösung näher gebracht zu haben! An Originalität lässt diese Anschauung nichts zu wünschen übrig.

Bei der wachsenden Erkenntniss des Werthes der in unseren Flussläufen und anderen Wasservorräthen verfügbaren Energiemengen werden die wirklich grossen der bis jetzt bekannten Kraftquellen dieser Art zwar bald vergriffen sein, es werden aber andererseits während der nächsten Jahre noch viele Plätze namhaft gemacht werden, deren Bedeutung bisher vollständig übersehen war. Zu den in der Elektrotechnik und elektrochemischen Industrie schon längst bekannten Namen, wie Neuhausen, Niagara, Vallorbes, Mansbo, Trollhättan, Rheinfelden, trat in neuerer Zeit Massena am St. Lorenz mit der stattlichen Leistung von 75 000 P. S., während bei Sarpsfos in Norwegen etwas weniger geräuschvoll, aber schon seit längerer Zeit die Kellner Partington Co. mit der Nutzbarmachung von 10 000 P. S. und die Elektricitäts-Aktien-Gesellschaft vormals Schuckert & Co. mit der Fassung von etwa 20 000 P. S. beschäftigt sind.

In der Zeitschr. f. Elektroch. 4. 232 wird auf eine noch freie Wasserkraft aufmerksam gemacht, welche, wenn die Angaben des norwegischen Berichterstatters zutreffen, wegen ihrer ungemein günstigen Lage den meisten der bisher genannten Centren gegenüber höchst beachtenswerthe Vorzüge besitzt und gerade von Deutschland aus bequem zu erreichen ist. Die Wasserkraft soll annähernd so gross sein wie die bei Sarpsfos, ein Gefälle von 50 m besitzen und sich auf etwa 30 000 P. S. bringen lassen. Ihre Lage unmittelbar am Meere bei dem als Verladeplatz bekannten und für tiefgehende Ozeandampfer zugänglichen Flekke-Fjord hat vor den bei Sarpsfos und Trollhättan bereits benutzten Kraftcentren den wesentlichen Vortheil, dass alle Eisenbahnfrachten in Wegfall kommen. Diese betragen z. B. für Trollhättan in einer Entfernung von 75 km von Gothenburg 2,5 Kronen per 1000 kg. Es bedarf keiner grossen Berechnung, dass allein diese Ausgaben, wenn kapitalisirt, einem höheren Werthe entsprechen als der Preis für die Wasserkraft, ihre Fassung und Unterhaltung beträgt.

Welch rasche Fortschritte die Ausnutzung der nordischen Wasserkräfte zur Elektricitätserzeugung macht, ersieht man aus einer ganzen Reihe von Berichten.

So beginnt binnen kurzem die Aktiengesellschaft de Laval's elektrischer Schmelzöfen in Jesla-Stockholm am Trollhättan, 72 km von Gothenburg entfernt, ihren Betrieb mit der Fabrikation von Calciumcarbid und wird die Aufnahme der Fabrikation von

anderen Chemikalien, sowie von Metallen, Legirungen u. s. w. mittels des bekannten elektrischen Ofens bald folgen lassen.

Von der ihr gehörigen, in Trollhättan befindlichen Wasserkraft denkt die Gesellschaft einstweilen 25 000 P. S. für eigene Arbeiten zu verwenden und 50 000 P. S. in Form von elektrischer Energie zu vermiethen.

Die Trollhättanfälle stehen durch Wasserstrassen und Eisenbahn mit dem Meere in direkter Verbindung.

Für die Versorgung der Stadt Jönköping mit Elektricität wird eine Kraftstation am Husqvarnafall in Smaland (Schweden) errichtet; in Rövos (Norwegen) treiben 2 Turbinen von je 300 P. S. zwei auf den Turbinenachsen sitzende Wechselstromdynamos, welche drei benachbarte Kupferbergwerke mit Strom von 5000 Volt versorgen. Die Stadt St. Petersburg soll eine elektrische Kraftübertragung erhalten von den Wallinkoski-Fällen in Finnland.

Unter die grössten mitteleuropäischen Centralen zählen die Werke, welche unter Ausnutzung der Wasserkräfte der Rhone Strom für Kraft und Licht der Stadt Genf zuführen. Im Jahre 1893 begann man mit dem Bau einer Centrale in Chèvres, 6 km unterhalb Genfs, welche zunächst einen Theil des verfügbaren Gefälles ausnutzt. Die Anlage ist zur Aufnahme von 15 Turbinen mit je 800 P. S. eingerichtet; zunächst wurden dem Bedürfnisse entsprechend fünf eingebaut, so dass also von den verfügbaren 12000 P. S. nur 4000 benutzt werden. Die Kraftübertragung geschieht elektrisch. Auf die Achsen der Turbinen, erbaut von Escher, Wyss & Co. in Zürich sind die Anker der Wechselstrommaschine direkt aufgesetzt. Die Hochspannungsleitung für den zweiphasigen Wechselstrom von 2500 Volt ist in 0,7 m Tiefe in einem Cementbetonkanal verlegt; an der Abgabestelle wird der Strom auf 110 Volt transformirt. Der elektrische Theil wurde ausgeführt von der „Compagnie de l'industrie électrique Thury“ in Genf.

Eine weitere Anlage wurde bei Bellegarde, ca. 32 km unterhalb Genf, am Einfluss der Valserine in die Rhone errichtet, bezw. weiter ausgebaut. Die hier im Ganzen verfügbare Wasserkraft beträgt 27 000 P. S. Die zunächst ausgeführten Wasserbauten lassen bei aller Ausnutzung ca. 8800 P. S. gewinnen, wovon bis jetzt 2500 abgenommen werden zum Betriebe einer Anzahl von Fabriken, die den Strom zur Beleuchtung sowie zu motorischen und elektrochemischen Zwecken verwenden. Die Turbinenanlage stammt von Escher, Wyss & Co. in Zürich und von den Atéliers de Construction de Vevey, der elektrische Theil von Brown, Boveri & Co. in

Baden i. d. Schw. Die Drehstromdynamos erzeugen einen Strom von 2000 Volt, der mittels oberirdischer Leitungen übertragen wird. Je nach der Grösse der Abnahme beträgt der Preis einer effektiven Pferdekraft im Jahr 40—80 Mk. Bei Tag- und Nachtbetrieb und 300 Arbeitstagen berechnet sich die Pferdekraftstunde zu 0,6 bis 1,1 Pfg.; bei Tagbetrieb zu 11 Stunden und 300 Tagen dagegen zu 1,21—2,42 Pfg.

Selbstverständlich werden eine Reihe von elektrochemischen Fabrikationen nicht in der Lage sein, Oertlichkeiten mit Wasserkräften aufzusuchen; die Beziehung zu anderen Fabrikationszweigen binden sie an bestimmte Industriegebiete. Für solche Werke spielt die Frage nach der billigsten Krafterzeugung aus Kohle eine wichtige Rolle und es sei in dieser Beziehung hingewiesen auf zwei Abhandlungen von Chr. Eberle: Dampfkessel für die elektrochemische Industrie (Zeitschr. f. Elektroch. **3.** 281—285) und Kosten der Krafterzeugung (Ebenda, **4.** 177—192).

Elektromagnetische Aufbereitung.

Die Vorschläge in Neuerungen an Verfahren und Apparaten zur elektromagnetischen Aufbereitung werden von Jahr zu Jahr seltener. Im vorigen Jahre bewies zwar Wetherill, dass auch auf diesem Gebiete noch nicht jede Möglichkeit zu erfolgreichen Verbesserungen erschöpft ist; in diesem Jahre aber waren die Bemühungen der Erfinder ziemlich fruchtlos.

Bromilow's Apparat zum Aussortiren von Eisen und Stahl aus Messingabfällen (Engl. Pat. Nr. 9945 von 1897) steht einer Anzahl recht guter älterer Konstruktionen zweifellos nach.

Bei der Verarbeitung kupferkieselhaltiger Erze nach einem früher patentirten Verfahren (U. S. A. P. Nr. 465250 vom 15. Dezember 1891) hatte Edison festgestellt, dass beim Rösten gemischter, aus Kupfer- und Schwefelkies bestehender Erze bei niedrigen, in der Nähe von 400° liegenden Temperaturen der Kupferkies zuerst seinen Schwefel verliert und magnetisch wird. Er stützte darauf folgendes Verfahren der Konzentration schwefelkieshaltiger Kupferkiese (U. S. A. P. Nr. 564423 vom 21. Juli 1896):

Nach der Zerkleinerung der Erze folgten die bekannten nassen Aufbereitungsprozesse zur Scheidung der ersteren von den Bergen. Das nasse oder zuvor getrocknete Haltige schickte man dann über einen magnetischen Scheider, um etwa vorhandene magnetische Bestandtheile zu entfernen. Das Nichtmagnetische wurde nun bei einer Temperatur von annähernd 400° C. geröstet. Es sollte dadurch der Kupferkies in ein magnetisirbares Oxydgemisch übergeführt werden, das endlich nochmals einer elektromagnetischen Scheidung unterworfen wurde.

Bei der praktischen Durchführung dieses Verfahrens stellte sich nun bald heraus, dass in kupferarmen Erzen zu viel Schwefelkies mit oxydirt und damit magnetisirbar gemacht wurde, und diesen Uebelstand zu beseitigen, wird nun folgende Arbeitsweise empfohlen:

Das Erz wird soweit zerkleinert, dass es durch ein Sieb von 12 Maschen auf den laufenden Centimeter hindurchgeht. Dieses Material nun schickt man durch einen Siebsatz von 8 Sieben, von denen das gröbste 16, die übrigen 20, bezw. 28, 36, 44, 56, 64 und 80 Maschen auf den laufenden Centimeter haben. Jede der so erhaltenen Korngrössen wird dann für sich bei schwachem Luftzutritt geröstet.

Die Scheidung des zerkleinerten Materiales nach der Korngrösse ist, wie bei allen Aufbereitungsprozessen, so auch hier ganz besonders wichtig. Denn es ist klar, dass, wenn ein feines Korn schon soweit magnetisirt ist, dass es dem Einflusse des Scheiders gehorcht, ein gröberes Korn seines grösseren Gewichtes wegen trotz sonst gleichen Kupfer- und Eisengehaltes nicht hinreichend stark angezogen werden würde.

Nachdem dann jeder Posten für sich geröstet worden ist, wird er durch den elektromagnetischen Scheider geschickt. Sollten nach dieser Behandlung noch werthvolle Bestandtheile in dem Tauben vorhanden sein, so erfolgt eine nochmalige Röstung, nun zu dem Zwecke, auch den Schwefelkies in magnetisirbare Verbindungen überzuführen. Eine nochmalige elektromagnetische Behandlung würde dann die Eisenverbindungen entfernen und z. B. Zink-, Blei- oder Edelmetallverbindungen zurücklassen.

In Pike's Scheidern, Schlammgerinnen zur Amalgamation goldführender Magnetitsande, soll durch einzelne Magnete der Magnetit in das Quecksilber hineingezogen werden, während ihn andere wieder emporwirbeln, um der Bildung hinderlicher Schlammdecken auf dem Quecksilber entgegenzuwirken. In der amerikanischen Patentschrift

Nr. 581 032 ist ein feststehendes Gerinne mit starkem Gefälle, in der Patentschrift Nr. 581 034 ein rotirender Trog beschrieben. In dem ersteren Apparate sind einzelne Querrinnen für das Quecksilber im Boden des Hauptgerinnes angeordnet, während in dem rotirenden Troge der ganze Boden mit Quecksilber bedeckt gehalten wird, dessen selbständige Bewegung man durch niedrige Querrippen hindert.

Zwei Patentschriften von Rowand, U. S. A. P. Nr. 590 808 und 590 809, beschäftigen sich mit Verbesserungsvorschlägen für Maschinen des Typus Wetherill. Denkt man sich zwischen die Pole einer Maschine, wie wir die in Band III dieses Jahrbuches S. 175 und 177 beschrieben und in den Figuren 118 und 121 ebendaselbst abgebildet haben, entweder einen Anker, oder an jede Polspitze einen Anker drehbar angeordnet, so wird man sich auch leicht vorstellen können, wie unter Vermittlung dieser Anker auch das übrige Getriebe, besonders die Transportbänder von derselben Elektricitätsquelle in Bewegung versetzt werden können, welche die Elektromagnete erregt. Umgekehrt können natürlich die Anker auch von einem Motor von aussen her ihren Antrieb erhalten und so viel Strom erzeugen, dass die Magnete, wie bei Dynamomaschinen auf, den gewünschten Grad erregt werden. — Wir können in dieser Centralisation des Antriebes einen Vortheil nicht erblicken, da es jedenfalls richtiger ist, die Bewegung der Transportbänder und die Intensität des magnetischen Feldes ganz unabhängig von einander reguliren zu können. Durch die Rowand'sche „Verbesserung" wird die Erfüllung dieser Bedingung aber ohne Zweifel wesentlich erschwert.

Unter den im Jahre 1897 neu entstandenen Anlagen sind besonders eine schwedische und eine amerikanische durch verschiedene neue Gesichtspunkte von hervorragenderem Interesse.

Ueber die schwedische, zur Aufbereitung von apatithaltigem Magnetit zu Gellivare auf der Insel Svartön, dem grossen Erzverladeplatze vor dem Hafen Lulea, eingerichtete Anlage berichtet Beckert in Stahl und Eisen, 1897, Nr. 21.

Man scheidet in Gellivare die Erze mit der Hand in sieben Sorten: A enthält 0,03 bis 0,05 % P; B 0,05 bis 0,1 % P; C_1 0,1 bis 0,5 % P; C_2 0,5 bis 0,8 % P; D 1 bis 1,35 % P; E 1,5 bis 3 % P; F ist reiner Apatit.

Während der Gewinnung, Aufbereitung und beim Transporte zerfallen nun diese Erze zum Theil zu feinem Mulm, welcher von der Ausfuhr ausgeschlossen ist.

Durch ein Verfahren von Wiborgh nun, welcher erkannte, dass man das dreibasische Calciumphosphat des Apatites schon bei

niedriger Temperatur (700°) durch Rösten mit Soda in ein dem vierbasischen Calciumphosphat der Thomasschlacke für Düngezwecke gleichwerthiges Doppelphosphat ($Ca_3Na_2P_2O_9$) überführen könne (das $Ca_4P_2O_9$ bildet sich nämlich erst bei 1700°), wurde es möglich, bei der elektromagnetischen Aufbereitung nicht nur den Magnetit, sondern auch den bisher werthlosen Apatit nutzbar zu machen und damit den Erfolg dieser Aufbereitung sicherer zu stellen. Man arbeitet nun wie folgt:

1. Magnetische Trennung von Erz und Apatit.
2. Reinigung des Apatites durch mechanische Aufbereitung.
3. Verarbeitung des Apatites auf vierbasisches Phosphat.

Das am Fusse eines Berges von einer Eisenbahn in Sammeltaschen entladene Erz wird durch einen Aufzug in Kippwagen

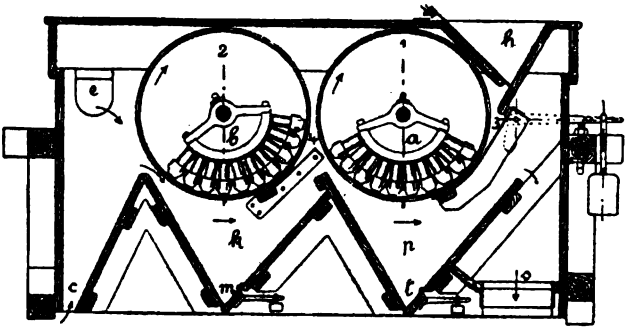


Fig. 133.

nahezu bis auf den Gipfel des Hügels gezogen, wo es in Steinbrechern aufgebrochen wird. Nun mit dem Erzmulm vereinigt, wird es in Flammöfen (Rostfläche 1,4 qm) mit schräg gelagerten (Neigung 1 : 10) cylindrischen Herden von 1,4 m Durchmesser und 10 m Länge getrocknet, auf Walzwerken auf 1 mm Korngrösse zerkleinert und dann magnetisch geschieden.

Aus der grossen Zahl magnetischer Erzscheider hat man die unter dem Namen „Monarch“ eingeführte Bauart von Ball und Norton[1] gewählt. Die in obenstehender Fig. 133 abgebildete Maschine enthält zwei Scheider, deren Magnetbündel *a* und *b* feststehen, während die hölzernen Trommeln 1 und 2 sich rasch in der Pfeilrichtung drehen. Durch Trichter *h* wird das Scheidegut aufgegeben, gleitet auf der Leitfläche 3 der Trommeloberfläche zu und wird in seinem magnetischen Theile so lange an dieser festgehalten, bis es die unter

1) D. R. P. Nr. 57 684.

dem Einflusse der Magnete stehende Strecke ($^1/_8$ des Umfanges) zurückgelegt hat; der nicht magnetische Theil (Apatit, Bergart) fällt in den Trichter *p* und verlässt denselben selbstthätig, sobald die Menge gross genug ist, um die Klappe *t* zu öffnen. Der Magnetit verlässt die Trommel 1 unter der Wirkung der Centrifugalkraft dort, wo die Magnetwirkung des Bündels *a* aufhört, gelangt auf die Leitfläche 4 bezw. in das magnetische Feld der Trommel 2 und wird von dieser in den Trichter *c* geschleudert. Die magnetische Kraft der Gruppe *b* ist erheblich schwächer als die von *a*, so dass hier nur der reine Magnetit festgehalten wird, nicht aber der mit Gangart oder Apatit noch verwachsene, welcher vielmehr in den Trichter *k* fällt und bei *m* austritt. Die Menge dieses Zwischenprodukts wird nur gering sein, da die Gangart überhaupt höchstens 5 % vom Erze ausmacht, und die beiden Mineralien Magnetit und Apatit sich gut voneinander lösen. Man beabsichtigt deshalb auch, das Mittelgut vorläufig beiseite zu stürzen, um es vielleicht später auf nassem Wege weiter aufzubereiten. Die Abscheidung des nichtmagnetischen Theils wird durch eine eigenthümliche Anordnung der Magnete wesentlich befördert; diese kehren nämlich der Trommel abwechselnd den Nord- und den Südpol zu. Das angezogene Erz wird selbst polarmagnetisch und stellt sich beim ersten Magneten mit der Längsachse auf die Oberfläche der Trommel, jedoch büschelförmig, da die äusseren Enden sich abstossen. Gelangen die Erzkörner beim Fortbewegen der Trommel zwischen zwei Pole, so legen sie sich flach, um sich sodann gegenüber dem folgenden Pole wieder aufzurichten, aber in Folge des Polwechsels umgekehrt wie beim ersten Pol. Hiernach wälzen sich die Erztheile beim Vorbeigehen an den Magneten so oft um ihre Längsachse, als Pole vorhanden sind, so dass jedem nichtmagnetischen Korne Gelegenheit geboten ist, zwischen den Erzkörnchen bezw. aus den Erzbüscheln herauszufallen, was noch durch die Centrifugalwirkung der Trommel und einen bei *e* ein-, bei *s* austretenden Windstrom begünstigt wird. Während das bei *c* ausgetragene reine Erz zum Verkaufe gelangt, wird der Apatit noch weiteren Trennungsarbeiten unterworfen. Voraussetzung ist dabei, dass die zu verarbeitenden Erze keine, oder doch nur sehr geringe Mengen nichtmagnetischer Eisenverbindungen enthalten. Das trifft nicht auf alle Gellivaraerze zu; denn bekanntlich führen einzelne der Gruben neben Schwarzerz (Magnetit) auch beträchtliche Mengen Blauerz (Eisenglanz), und vielfach sind beide innig verwachsen. Solches Erz liefert ein Gemenge von Apatit und Eisenglanz, das man zur Zeit nicht verwerthen zu können glaubt und einstweilen

aufspeichern will. Es dürfte jedoch nach den neuesten Fortschritten auf dem Gebiete der magnetischen Aufbereitung die Trennung auch dieser beiden Mineralien ohne Schwierigkeit gelingen; wer einmal die erstaunlichen Leistungen des Wetherillscheiders zu sehen Gelegenheit gehabt hat, in dessen magnetischem Felde alle oxydischen Eisenverbindungen, sei es Eisenglanz, Roth- oder Brauneisenstein, ungerösteter Spatheisenstein oder ein Silicat mit nur sehr geringem Eisengehalt, wie z. B. Granat, angezogen werden, wird überzeugt sein, dass es lediglich vom Wollen abhängt, ob diese Zwischenprodukte weiter getrennt werden oder nicht.

Der noch unreine Apatit gelangt zur nassen Aufbereitung. Er wird zu einer Trübe aufgeschlemmt, die in Spitzkästen Griesse absondert, deren Trennung auf Feinkornsetzmaschinen erfolgt, während die aus grossen Spitzlutten austretenden Trüben auf Rund- und Stossherden verarbeitet werden.[1] Der reine Apatit wird jetzt abermals getrocknet in einem Cylinder, welcher sich nur der Grösse nach von dem Erztrockner unterscheidet; er ist 5 m lang und hat 0,9 m Durchmesser. Hierauf folgt eine sorgfältige Mahlung in einer von der Cementindustrie häufiger angewendeten Vorrichtung, der Rohrmühle von Smith & Co. in Kopenhagen. Es ist das eine Kugelmühle, deren Länge den Durchmesser mehrmals übersteigt, die also Rohrform besitzt, während die Kugelmühlen sonst in der Regel Trommelgestalt haben. Die Ausfütterung des Rohrs besteht aus Porzellansteinen, die Kugeln aus Flintsteinen. Der äusserst fein gemahlene Apatit (70 Hunderttheile müssen durch ein 4900-Maschensieb gehen) wird nun in einer Trommelmühle von Gebr. Burberg in Mettmann mit Soda gemischt und dann in Flammöfen, deren fünf erbaut wurden, gebrannt.

Diese Oefen sind von ganz derselben Einrichtung wie die in Falun zum chlorirenden Rösten der Kupfererze angewendeten; sie haben bei 6,25 m Länge, 3,15 m Breite und 2,4 m Höhe zwei übereinanderliegende Herde, deren Sohlen sich 0,6 und 1,5 m über Flur befinden. In der Mitte liegen unter dem unteren Herde vier Roste von je 0,6 × 1,2 m Fläche, die zu je zwei von den beiden Langseiten des Ofens her bedient werden. Die Feuergase ziehen von der Mitte nach den beiden Enden, steigen aufwärts, gehen über den unteren Herd nach der Mitte, gelangen durch Oeffnungen über den oberen Herd und ziehen über diesen wieder nach den Seiten

1) Sämmtliche Aufbereitungsmaschinen hat die Sala Maskinfabriks Aktie-Bolaget geliefert.

zu den Füchsen. Das Apatit-Soda-Gemisch wird erst auf dem oberen, dann auf dem unteren Herde bis auf helle Rothgluth erhitzt, in der die Masse ein wenig frittet. Nach dem Ziehen braucht das Phosphat nur noch fein gemahlen zu werden, um in den Handel gelangen zu können.

Zweifellos ist das Erzeugniss von hohem Werth, nicht nur der Konzentration der Phosphorsäure wegen, sondern auch wegen der Leichtlöslichkeit, die sicherlich merklich grösser sein wird, als die der Thomasschlacke.

Mancher Leser wird nun fragen, was aus den riesigen Mengen feinkörnigen Erzes werden soll, da dessen Verhüttung, besonders auch wegen des hohen spezifischen Gewichtes, Schwierigkeiten bieten dürfte. Darauf kann erwidert werden, dass, da nach zuverlässigen Mittheilungen in Domnarfvet der Möller 50 % Magnetitmulm enthalten darf, ohne Betriebsstörungen hervorzurufen, man erwarten kann, das aufbereitete phosphorarme und sehr reiche Erz werde einerseits besonders in Kokshochöfen recht gut mit zu verschmelzen sein, und dass andererseits die Frage der Herstellung von Erzbriketts ihrer Lösung näher gerückt zu sein scheint.

Ueber die amerikanische Anlage zu Edison, Staat New-Jersey, U. S. A., entnehmen wir einem Berichte des Engineering Folgendes:

Die New-York und Pennsylvania Concentrating Works Company hat 16 000 Acker (6400 ha) Land angekauft, in welchem sechs breitere und mehrere schmalere Gänge von Magnetit in Feldspath fast senkrecht anstehen. Die Gesammtlänge der breiteren Gänge beträgt 21 englische Meilen (35 km) bei einer durchschnittlichen Breite von 750 englischen Fuss (230 m). Bis zu einer Tiefe von 180 m hat man bis jetzt noch keine Veränderung der Adern festgestellt. Das Lager in der Nähe der neuen Anlage allein würde bei einem täglichen Ausbringen von 5000 t Erz etwa 100 Jahre vorhalten.

Die Kraftanlage umfasst 7 Maschinen zur Lieferung von 1800 P. S.; 10 Dynamos und 2 Elektromotoren sorgen für Beleuchtung und Kraftübertragung. Die Beleuchtungsanlage allein besteht aus 40 Bogenlampen und 700 Glühlampen, in einem Stromkreise von fast 4 km Länge. 42 km Eisenbahn stellen die Verbindung zwischen den verschiedenen Stationen des Ganzen her. Zwei Trockenbagger, von denen, jeder von 7 Mann bedient, die Hülfe von etwa 200 Arbeitern ersetzt, fassen das Erz mit Schaufeln um es direkt in die Förderwagen zu heben. Ohne jede Uberanstrengung liefern diese beiden Maschinen zusammen 5000 t Erz täglich. Eine dritte

wird zur Reserve noch gebaut. Drei Lokomotiven fördern das Erz zur Mühle, in welche es durch einen elektrischen 7-Tonnenkrahn zunächst auf ein schnelllaufendes Riesenwalzwerk gehoben wird. Das Heben des Erzes geschieht mit den Wagenkästen, die, oben angekommen, gekippt und wieder auf die Wagen heruntergelassen werden. Ueber die Dimensionen des Walzwerkes schweigt der Bericht; nur sagt er, dass das Ganze 130 t, die beweglichen Theile 70 t schwer seien. Die Umfangsgeschwindigkeit der Walzen, deren Durchmesser ebenfalls verschwiegen wird, soll etwas weniger wie 1500 m in der Minute betragen. Die Walzflächen stehen 400 mm von einander, so dass Stücke von geringerem Durchmesser unbehelligt hindurchfallen können; Wände von 5 t Gewicht werden mit der grössten Leichtigkeit zerdrückt.

Das Aufgebrochene fällt dann in ein unmittelbar unter dem ersten angeordnetes Walzwerk, dessen Walzflächen 200 mm von einander entfernt sind. Drei kleinere Walzwerke bringen es dann endlich auf ein Korn von 40 mm. In diesem Zustande geht es durch eine Trockenanlage in ein Lagerhaus Nr. 1.

Ueber das Prinzip der Walzwerke mag noch hinzugefügt werden, dass der Antrieb in erster Linie die Aufgabe hat, die Walzen auf ihre volle Umdrehungsgeschwindigkeit zu bringen. Ist diese erreicht so stürzt man das Erz hinein, das nun durch die in der grossen Walzenmasse aufgespeicherte kinetische Energie zerdrückt wird. Alle Walzen werden durch sogenannte Brechdübel von einer genau bemessenen Bruchfestigkeit in ihren Lagern gehalten; sobald daher eine Ueberlastung der Walzen durch Einfallen von Eisentheilen und anderen sehr harten Gegenständen eintritt, brechen die Dübel und die Walze weicht aus.

In einem weiteren Walzwerkssatze von drei Walzenpaaren wird das Erz nun für einen „14 maschigen“ Siebsatz (14 Maschen auf den laufenden englischen Zoll) vorbereitet.

Das von den Sieben abgelieferte Feine geht nun zu der ersten elektromagnetischen Scheidebatterie; während das Grobe wieder auf das Walzwerk gehoben wird. Die Magnetbatterie besteht aus drei über einander angeordneten Magneten von je 300 mm Durchmesser und 1800 mm Länge, von denen der oberste nur schwach, der zweite stärker und der dritte am stärksten erregt ist. Der oberste Magnet zieht daher das Haltigste aus, während der unterste z. B. noch Durchwachsenes heranzieht, das nur etwa 12 % Paramagnetisches besitzt. Dieses Material geht sofort in ein Walzwerk zum weiteren Aufbrechen. Was auch vom dritten Magneten nicht angezogen

wurde, gelangt entweder von hier zur Halde oder zum „Sandhause“. Die haltigeren Konzentrate werden getrocknet, in einem 50 maschigen Siebsatze gesiebt, von wo aus das Feine einem Magnetsatze mit 200 mm dicken Magneten, das Grobe einem Feinwalzwerke übergeben wird. Das Zerdrückte nun gelangt ebenfalls auf eine der zuletzt genannten gleiche Magnetbatterie. Die Arbeit setzt sich dann in analoger Weise noch bis zu einer 100 mm-kalibrigen Magnetbatterie fort, von wo aus dann ein Konzentrat mit 67 % Fe, 0,030 P und 0,015 S in Lagerhäuser Nr. 2 und 3 abgeliefert wird. Nach Bedarf entnimmt man die Vorräthe von hier, um sie zunächst zu trocknen, mit einem Bindemittel zu mischen und dann zu briquettiren.

Ueber die Maschinen so wenig wie über die Einzelheiten der Briquettefabrikation finden sich nähere Angaben in dem Berichte. Die Briquettes selbst sind 30 mm dick und 75 mm im Durchmesser. Sie sollen folgenden Anforderungen entsprechen: Erstens brauchen sie nur sehr wenig Bindemittel; zweitens sind die Kosten des letzteren nur geringe; drittens sind sie bei hinreichender Porosität nicht hygroskopisch (sie können etwa 26 % ihres Volumens Alkohol aufsaugen; Wasser nehmen sie gar nicht an); viertens besitzen sie eine für den Transport und den im Hochofen auszuhaltenden Druck ausreichende Festigkeit; und endlich fünftens zerfallen sie auch nicht vorzeitig in Folge des Erhitzens während des Niederganges im Hochofen.

Die ununterbrochen arbeitende Anlage beschäftigt in jeder Schicht 75, also im Ganzen 150 Arbeiter; ausserdem etwa 100 andere Beamte.

Amerikanische Patente.

Pike, Scheider für Edelmetalle aus magnetischen Erzen Nr. 581 032 und 481 034.
Hitchcock, Extraktion von Edelmetallen Nr. 590 524.
Rowand, Magnetischer Erzschneider Nr. 590 808 und 590 809.

Deutsche Patente.

Wetherill, Vorrichtung zur magnetischen Aufbereitung Nr. 92 212.

Englische Patente.

Hamilton, Magnetische Scheider Nr. 27 284 von 1896.
Bromilow, Scheider Nr. 9945 von 1897.

Elektrothermische Apparate und Verfahren.

1. Widerstandserhitzung.

a) Die zu erhitzende Substanz als Widerstand.

Diese Erhitzungsart findet wie bisher so auch jetzt noch weniger Anwendung für die Gewinnung chemischer Produkte als zur Bearbeitung derselben, besonders der Metalle.

Westhoff konstruirte ein Drahtwalzwerk, in welchem der Draht in Windungen durch die einzelnen, allmählich kleiner werdenden Kaliber geführt und in einer Operation auf die bestimmte Stärke heruntergewalzt werden soll. Um nun beim Einführen des Drahtes in die einzelnen Kaliber nur die jeweilig in Betracht kommenden Drahtwindungen zu erhitzen, liegen die Kaliber auf je einer Walzscheibe, wobei alle Walzscheiben sowohl unter sich als auch gegen die Welle isolirt sind. Jede Walzscheibe hat ihren Schleifkontakt, so dass durch Stellung eines Umschalters zuerst nur die erste Drahtwindung, dann die 1. und 2., die 1., 2. und 3. u. s. f. vom Strom durchflossen werden und der Draht auf den entsprechenden Längen erhitzt wird. D. R. P. Nr. 94 220 vom 23. Oktober 1896.

Die Pittsburgh Reduktion Company legt, nach „Electrician", um die auf elektrischem Wege zu erhitzenden Giessformen für Aluminium zwei Kontaktringe, durch deren Verschiebung unter Verwendung eines kalten Luft- oder Wasserstromes eine gleichförmig fortschreitende Abkühlung der Giessform bezw. des Gusses ermöglicht und ein ungleichmässiges Schwinden vermieden wird.

Zum Schweissen und Löthen von Metallgegenständen verschiedener Dicke und verschiedenen Schmelzpunktes empfehlen Payne und Diven (U. S. P. Nr. 584 120 von 1898) folgendes Verfahren: In den beigegebenen Figuren bezeichne *A* den dickeren oder schwerer schmelzbaren, *B* den dünneren oder leichter schmelzbaren Metallgegenstand, *C* und *D* Kohleelektroden, *E* und *E* Halter, *G* und *H* Leitungen. Die Elektroden (Fig. 134) sind so bemessen, dass sie selbst, besonders an ihren Enden, durch den Strom auf Temperaturen gebracht werden, die soweit von einander abweichen, dass das dickere oder schwerer schmelzbare Metallstück schneller bezw. höher erhitzt wird, als das dünnere oder leichter schmelzbare. Derselbe Zweck kann aber auch erreicht werden, indem man von der mit dem leichter schmelzbaren Metalle in Berührung befindlichen Elektrode eine Nebenschlussleitung *g* mittels der Klemme *I* an das schwerer schmelzbare

Metall anschliesst (Fig. 135). Die Nebenschlussleitung muss einen entsprechenden Widerstand besitzen, verjüngt sich aber zur Regu-

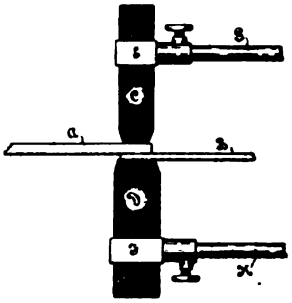


Fig. 134.

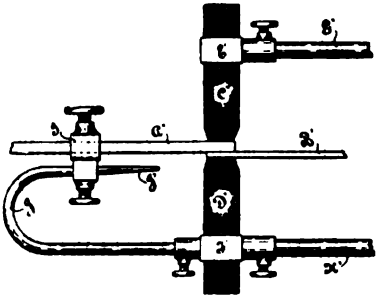


Fig. 135.

lirung des letzteren an ihrem Ende noch so, dass man durch Verschieben der Klemme den Widerstand noch genauer einstellen kann.

Auch für die Carbidgewinnung werden einige Oefen dieses Erhitzungssystemes vorgeschlagen. A. H. Cowles empfiehlt in einer amerikanischen Patentschrift (U. S. A. P. Nr. 590 514) seinen bekannten Ofen (vergl. Borchers, Elektrische Oefen, Halle, 1897, S. 12 oder Borchers Elektrometallurgie, II. Aufl. Braunschweig 1895, S. 102), in welchem sich nach anfänglicher Vorwärmung des mittleren Theiles der Beschickung durch Bogen- oder Widerstandserhitzung diese selbst, bezw. leitfähigere Erhitzungsprodukte als Widerstände in den Stromkreis einschalten.

Kenevel (U. S. A. P. Nr. 588866) baut die Widerstandskontakte für ein in Carbid zu verwandelndes Oxydkohlegemisch als Walzen, zwischen welche die Beschickung aufgegeben wird. Das Baumaterial, welches der Erfinder für diese Walzen wählt, Glas oder Glimmer und Kohlekörper, spricht nicht sehr zu Gunsten des Ofens und seines Erbauers.

Für ein Verfahren zum Carburieren von Calcium, um nicht zu sagen Herstellung von Calciumcarbid, will Hartenstein (U.S.A.P. Nr. 594 740) mit einem Schachtofen arbeiten, in dessen unteres Rastende wie bei anderen Gebläseschachtöfen Luft eingeführt wird, so dass in Schacht und Rast eine Vorwärmung des Materiales, Kalkstein und Koks, zum Theil auf Kosten des letztern, auf gewöhnliche Art geschieht. Das Gestell ist als fahrbarer, also leicht auszuwechselnder Tiegel so gebaut, dass in die aus nicht leitendem Materiale bestehende Wand, zwei leitende, einander gegenüberstehende, der Form der Tiegelwandung sich anpassende Kohlekörper eingefügt sind. Kommt

nun die stark vorgewärmte Beschickung in diesen Tiegel, so schaltet sie sich als Widerstand zwischen die Cylinderschalen und wird entsprechend erhitzt. Gleichzeitig soll nun durch geeignete Formen in der Gestellwand Kohlenstaub unter Vermittlung von Gasen (Kohlenwasserstoffen) eingeblasen werden, um die porös gebrannten Kalkstücke bis ins Innerste mit Kohlenstoff zu versorgen.

b) Die zu erhitzende Substanz in einem durch unabhängigen Widerstand erhitzten Raume.

Dieses Erhitzungssystem wird, abgesehen von einigen Ofenkonstruktionen für die Carbidgewinnung, hauptsächlich für die elektrischen Heizapparate bevorzugt.

Maxim (Engl. Pat. Nr. 25611 von 1896) bringt Mittel in Vorschlag, die sich abnutzenden Widerstandskörper in Oefen mit Kohlewiderständen ohne Betriebsunterbrechung zu ersetzen. Von den folgenden Abbildungen stellen Fig. 136 einen Vertikalschnitt, Fig. 137 einen Grundriss, Fig. 138 ebenfalls einen Grundriss, Fig. 139 einen Aufriss, Fig. 140 einen Grundriss, theilweise im Schnitt, theilweise in Ansicht dar. Die verschiedenen Grundrisse zeigen verschiedene Vorrichtungen für die Einschaltung und den Ersatz der Widerstände.

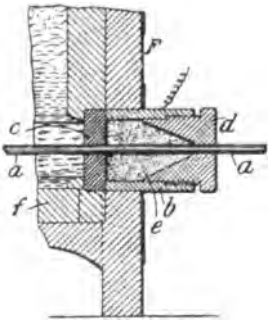


Fig. 136.

In allen Fällen bezeichnen *a* den Erhitzungswiderstand; *b* Behälter für das in pulverförmigem Zustande befindliche Kontaktmaterial *e* zur Einschaltung von *a* in den Stromkreis. Das nach dem Innern des Ofens *F* gerichtete Ende dieser Behälter wird mittels eines Kohleblockes *c* mit passender Bohrung für den Widerstand geschlossen: während das andere Ende mit einer Stopfbüchse *d* versehen ist.

Für die Anordnung in Fig. 137 wird granulirter Kohlenstoff durch Kolben *g* in den Erhitzungsraum gepresst, während der durch das granulirte Material einzuschaltende Widerstand durch die Oeffnung F^1 eingeschoben wird. In der Vorrichtung, Fig. 138, wird der Widerstand mitten durch den auf das Kontaktmaterial drückenden Kolben eingeführt.

Fig. 139 und Fig. 140 zeigen einen mit mehreren Widerständen erhitzten Ofen. An Stelle der Hohlkörper für Einzelwiderstände sind an den Längswänden des Ofens entlang laufende Kontakttröge vorgesehen, welche durch die Wände *h* von dem Schmelzraume *G* ge-

schieden sind. Das Zusammendrücken des Kontaktmateriales besorgen Gewichte *i*.

In einer weiteren Konstruktion endlich beschreibt der Erfinder einen mit Erhitzungsvorrichtung für Luft und andere Gase zur Vor-

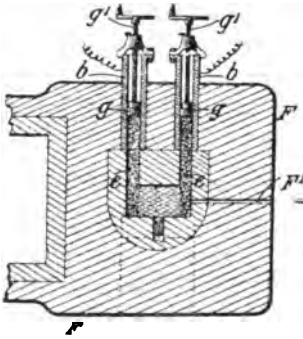


Fig. 137.

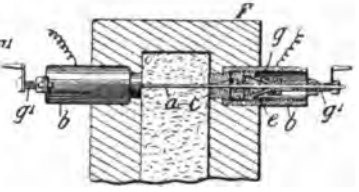
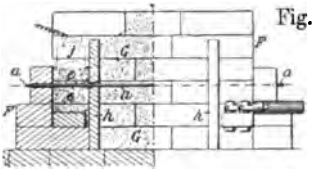


Fig. 138.

wärmung der Beschickung verbundenen Ofen, auf dessen Wiedergabe wir verzichten zu dürfen glauben, da er thatsächlich nichts Neues enthält.

Fig. 139.



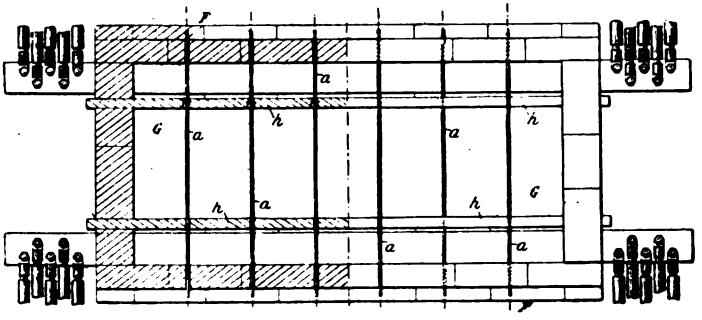


Fig. 140.

In einem Ofen von Patten (U. S. A. P. Nr. 577317 vom 16. Febr. 1897, Fig. 141 und 142) sind die als Erhitzungswiderstände dienenden Kohlestäbe P^1 bis P^8 in einem Kreise auf einer Kohleplatte *C* angeordnet. Der Kern des Ofenschachtes wird mit einem dicken Kohlestabe besetzt, dessen einziger Zweck darin besteht, den mittleren

Theil des Ofens von der Beschickung frei zu halten, da die Wärme nicht schnell genug bis zur Mitte vordringen würde. Im übrigen sind die Zwischenräume S ganz mit der zu schmelzenden Masse gefüllt. Oben werden die Stäbe durch Stützen L gehalten. Die Seitenwände des Ofens bestehen aus Mauerwerk B mit der Kohleauskleidung C^2. Unten ist die Verbindung mit einer Dynamo D durch die Leitung $T-$ und die Eisenplatte F, oben durch die Leitungen $T+$ hergestellt.

Fig. 141.

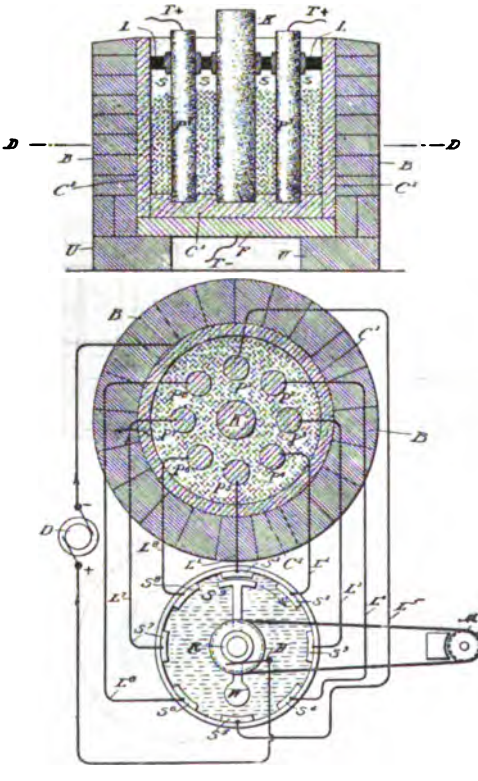


Fig. 142.

Den Kohlestäben P wird nun durch einen Flüssigkeitskommutator abwechselnd Strom zugeführt. Vor einer Reihe von Platten S^1, die mit den einzelnen Kohlestäben in Verbindung stehen, bis S^8 wird eine durch eine Feder H und den Metallring R mit der Dynamo D verbundene Platte S^9 durch den Motor M vorbeigezogen. W bezeichnet ein Gegengewicht für S^9, L die Leitungen nach P.

In einem zweiten Ofen (U.S.A.P.Nr. 577493 vom 23. Februar 1897) stellt Patten die Erhitzungswiderstände P in der Richtung einer Schraubenlinie radial von einem Kernstabe C^1 ausgehend, horizontal. C^1 ist mit einem Pole einer Dynamo verbunden und ruht innerhalb des Ofens auf einer aus nicht leitendem Materiale bestehenden Platte J. Die Stäbe P und die Ofenauskleidung sind mit dem anderen Pole der Dynamo verbunden. Mittels der Schaltvorrichtungen S^1 und S^2 können alle oder einzelne Stäbe P noch besonders mit Strom versorgt werden. — Durch die Platten Y und die Bolzen R sind die Ofentheile verankert. Die übrigen Buchstaben in Fig. 143 und 144 finden durch die Beschreibung des ersten Ofens schon ihre Erklärung.

Aehnlich wie man den Lichtbogen aus seiner Richtung durch magnetische Wirkungen ablenken kann, glaubt Patten (U. S. A. P. Nr. 586 824) auch die Erhitzungszone elektrisch erhitzter Widerstände auseinanderziehen zu können. Wie er sich dies denkt, geht klar aus den Fig. 145 und 146 hervor. Er legt um den Erhitzungsschacht ein Solenoid.

Fig. 143.

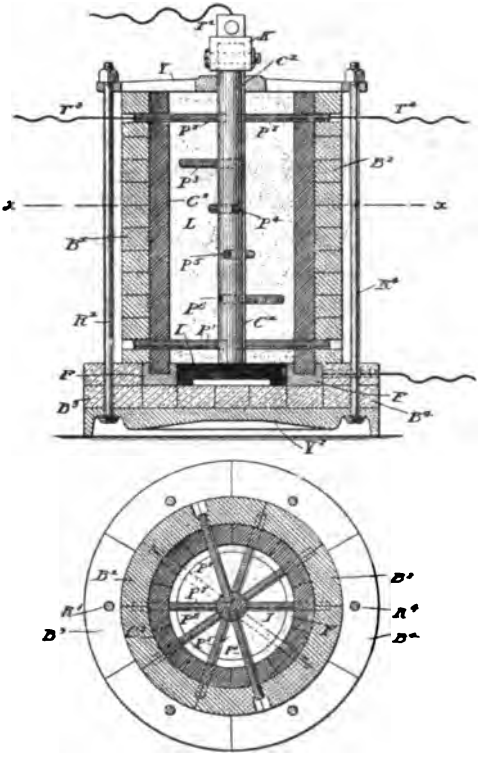


Fig. 144.

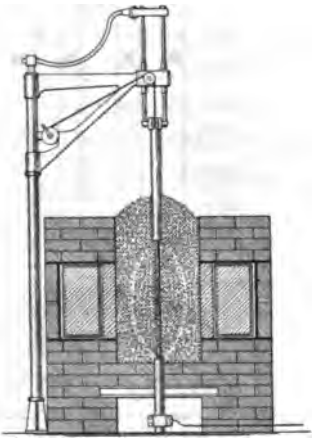


Fig. 145.

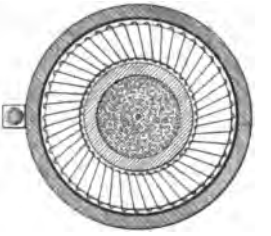


Fig. 146.

Timmes' elektrischer Muffelofen, welcher durch mehrere Patentschriften (s. unten) und die Zeitschrift für Elektrochemie, Bd. IV, wohl bekannt genug geworden ist, wird, wenn er auch in erster Linie für die Herstellung künstlicher Zähne bestimmt war, auch für Arbeiten im chemischen Laboratorium verwendbar sein. Von einer nochmaligen Beschreibung dieses Ofens dürfen wir wohl hier absehen, da die angegebenen Quellen zugänglich genug sind.

Hadaway's Muffelofen (U. S. A. P. Nr. 579 324) ist weniger bekannt geworden. Die Muffel, welche die zu erhitzenden Gegen-

stände aufnehmen soll, ist, auf einzelnen Füssen ruhend, so in eine weitere Muffel eingesetzt, dass zwischen beiden ein wenige Centimeter weiter Luftraum frei bleibt. Die äussere Muffel ist siebartig durchlocht. Auch sie steht wieder in einem weiteren Behälter aus elektrisch nicht leitendem Materiale. Dieser Behälter fasst nun ausser den beiden Muffeln eine hinreichende Menge, um die äussere Muffel gepacktes, körniges, kohlenstoffhaltiges, leitfähiges Material. An den Seiten, wo die Muffeln den sonst geschlossenen Kasten durchsetzen, sind die Kontakte eines ausreichenden Stromkreises in die Füllung eingesetzt, so dass diese als Widerstand auf beliebige Temperaturen gebracht werden kann. Um nun Ungleichheiten in der Leitfähigkeit dieser Masse zu beseitigen, leitet man in den äusseren Raum Kohlenwasserstoffe. Diese dissoziiren da, wo der Widerstand und somit auch die Temperatur der Füllmasse am höchsten, unter Abscheidung von Kohlenstoff, auf solche Weise an dieser Stelle den Widerstand vermindernd. Der frei werdende Wasserstoff dringt nun in den Raum zwischen den beiden Muffeln, wo man ihn durch Zufuhr von Luft noch verbrennen kann, wenn nicht das Gas zur Aufrechterhaltung einer reduzirenden Atmosphäre in der innern Muffel erwünscht sein oder an anderer Stelle Verwendung finden sollte.

In den Vereinigten Staaten hatte sich ein Patentstreit zwischen der Cowles Electric Smelting & Aluminium Company und der Carborundum Company entsponnen, in welchem die letztere Gesellschaft der Verletzung der Cowles'schen Ofenpatente angeklagt war. Die Cowles Gesellschaft wurde mit ihrer Klage abgewiesen, zum Theil allerdings aus Gründen, welche nur derjenige verstehen wird, dem auch die einfachsten Gesetze der Elektricitätslehre bisher vollständig fremd geblieben sind.

Sehr gross ist die Zahl der jetzt auf dem Markte erscheinenden Heizapparate für die Küche, das Laboratorium, Werkstätten und andere Betriebe. Viele der gewöhnlichen Kochapparate eignen sich ja ohnehin als Wasser- und Luftbäder für den Laboratoriumsgebrauch; doch mehren sich auch die Vorschläge für Apparate, die von vornherein für das chemische Laboratorium bestimmt sind: Gohon's Wasserbad, der auch als Metallbad brauchbare Lothschmelztopf der Am. Electric Heating Co., Boston, die Sterilisirapparate von Hellberger, von Müller u. a. Die Versuche zum „elektrischen Vulkanisiren von Gummi, über welche in letzter Zeit mehrfach geschrieben ist, bezwecken ja auch nur die Konstruktion geeigneter Heizapparate zur Erzielung der gerade hier so wünschenswerthen gleichmässigen Eritzung.

Näher auf die Konstruktion dieser zahlreichen Heizapparate einzugehen, würde zu weit führen. Die Heizkörper sind stets Drähte, welche in die Wandungen von Gefässen oder in andere Körper eingelegt sind, die nun in die Heizbehälter eingefügt werden.

2. Lichtbogenerhitzung.

a) Die zu erhitzende Substanz als Lichtbogenpol.

Für Oefen dieser Art ist es natürlich Voraussetzung, dass entweder die Beschickung oder die aus derselben zu erschmelzenden Produkte leitfähig sind, bezw. bei höheren Temperaturen leitfähig werden und elektrolytisch nicht in unerwünschter Weise verändert werden. Wir finden daher unter dieser Ofenklasse die meisten der für die Carbidfabrikation bestimmten Konstruktionen.

Trotzdem oder vielleicht weil an dem Gegenstande des englischen Patentes Nr. 15488 von 1896 so viele Erfinder thätig gewesen, ist das Ergebniss der Arbeit ein ganz unbrauchbarer Apparat geworden. Ein durch Lichtbogen geheizter Tiegel mit dem üblichen Zubehör, in eine Feuerung eingesetzt (!), so dass ihm auch von aussen Wärme zugeführt werden kann, bildet das Geistesprodukt der Herren Haviland, Holloway, Collier und Murch. Beschreibung und Skizze finden sich ausser im Originale in der Zeitschr. f. Elektrochemie, Bd. III.

Wenn man die einer anderen Patentschrift (Engl. P. Nr. 13297 von 1896) beigegebene Zeichnung lediglich als ein das Prinzip andeuten sollendes Schema betrachtet, so besitzt der hier dargestellte Ofen nur den Fehler, dass die Erfinder, Regnoli, Lori, Pignotti, Pandaleoni und Besso, den elektrischen Schmelzraum durch Abgase von aussen heizen wollen. Soll aber die Zeichnung als Konstruktionsskizze dienen, so sind augenscheinlich in der Wahl des Materiales und der Bauart für die Vorwärmung der Beschickung noch weitere Fehler begangen.

Der mit widerstandsfähigem Materiale ausgekleidete Schmelzraum A wird unten durch einen in einen eisernen Rahmen eingesetzten, auf einer Eisenplatte D ruhenden Kohleblock B geschlossen. Die Wände des Schmelzraumes umzieht ein Heizkanal E, in welchem die Reaktionsgase aus A verbrannt werden sollen. In einem Behälter F sollen sich die Reaktionsgase zunächst sammeln, um von hier aus nach den Verbrauchsstellen hingeführt zu werden; sie werden durch ein Rohr I aus F abgeführt. Die obere Elektrode H wird durch einen Metallstab G getragen. In einem Behälter L, der durch

eine mit Abgasen gespeiste Feuerung *M* geheizt wird, soll die Beschickung vorgewärmt werden, ehe sie durch die Transportschnecke *N* und die Oeffnung *O* in den Schmelzraum gelangt. — Der Abstich der Schmelzprodukte erfolgt durch ein Stichloch *C*, das durch einen

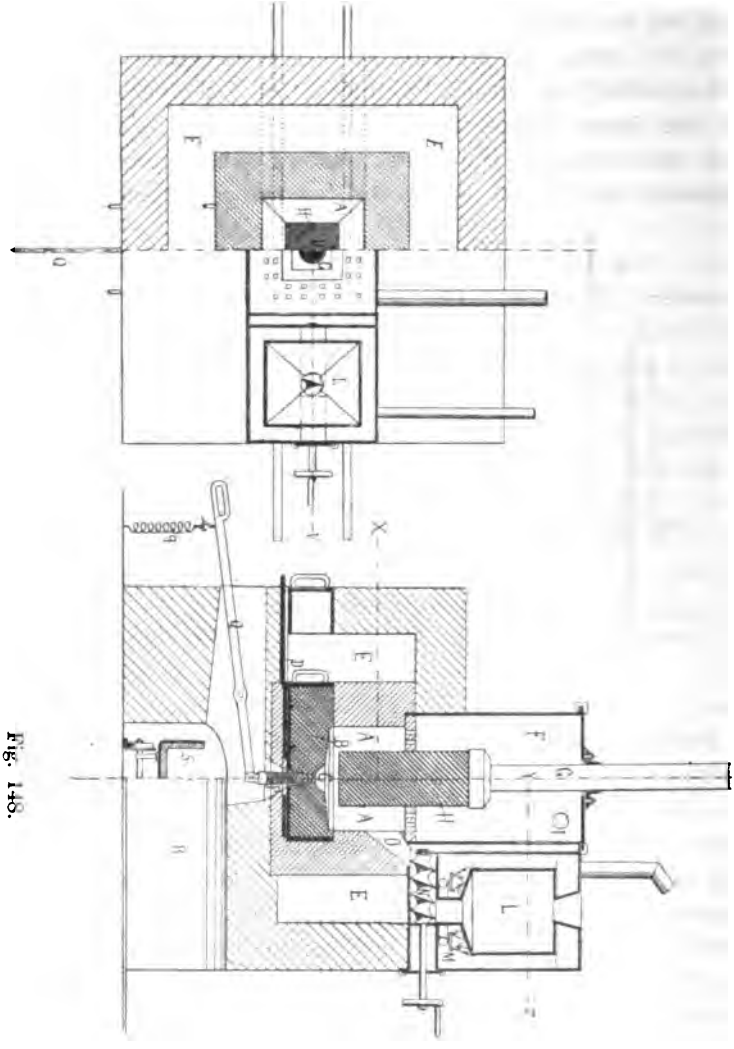


Fig. 147.

Fig. 148.

Stöpsel *P* unter Vermittlung des Hebels *Q* und der Feder *q* geschlossen gehalten wird. Ein Wagen *S* nimmt die Schmelze auf.

Wenn dieser Ofen, wie aus einem Berichte des Éclairage électrique (Bd. 12, S. 174) zu entnehmen ist, in einer italienischen, am 9. Februar 1897 in Betrieb gesetzten Carbidfabrik benutzt wurde,

so wird er bis jetzt wahrscheinlich schon einige Metamorphosen erlebt haben.

Heath hat zwei Oefen mit offenen Rundherden patentirt erhalten. In dem einen Ofen (U. S. A. P. Nr. 586686) bildet der Herd eine drehbare Pfanne aus Eisen, deren Boden mit einer Kohleplatte belegt ist; sie bildet den einen Pol bei Beginn des Betriebes. Der andere Pol hängt an einer durch das Ofengewölbe geführten mit Stellvorrichtung versehenen Führungs- und Zuleitungsstange; er besteht aus einem Packet von Kohlenstäben. Der obere Pol hängt jedoch nicht über der Herdmitte, sondern ganz excentrisch zwischen Mittelpunkt und Peripherie. Ueber dem frei gebliebenen Theile hängt

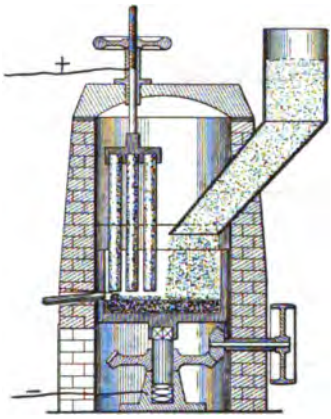


Fig. 149.

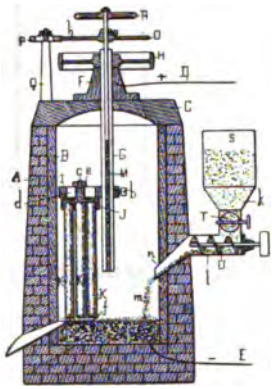


Fig. 150.

ein Trichter, der die Beschickung auf den sich drehenden Herd in dem Maasse aufstreut, wie sie auf der anderen Seite weggeschmolzen wird. Hat sich eine hinreichende Menge Carbid (für dieses Produkt ist der Ofen in erster Linie bestimmt) gebildet, so stellt man den Herd so fest, dass sich ein Stichloch in demselben einer in der Ummauerung befindlichen Oeffnung gegenüber befindet, und lässt die Schmelze ablaufen.

Der zweite Ofen desselben Erfinders (U. S. A. P. Nr. 586 687) hat einen feststehenden, gemauerten Herd, mit einer Kohleplatte als Herdsohle und Elektrode. Ein als Gegenelektrode dienendes Kohlestabbündel hängt an einem radial von einer centralen, zu hebenden und zu senkenden, vertikalen Welle ausgehenden Arme, beschreibt also bei der Drehung der Welle eine Kreisbahn über den Herd. Ein in das Seitenmauerwerk eingeführter Trichter mit Transportschnecke streut die Beschickung an einer Stelle auf den Herd. Das

Stichloch für die geschmolzenen Massen liegt dem Beschickungstrichter gegenüber.

A. H. Cowles hat sich zwei Patente (U. S. A. P. Nr. 534 249 und 534 250) auf einen Ofen ertheilen lassen, dessen Haupteigenthümlichkeit in einer Vorrichtung besteht, während des Betriebes einen Gasstrom durch den Ofen zu führen, welch' letzterer von Zeit zu Zeit umgeschaltet wird, damit nicht durch einseitige Zufuhr des Gasstromes ungleichmässiges Niedergehen der Beschickung in Folge stellenweiser Abkühlung, bezw. Ueberhitzung eintritt. Vergl. auch Zeitschr. f. Elektroch., Bd. IV, S. 238.

Das Niederstechen der Beschickung in Carbidöfen soll nach Hewes (U. S. A. P. Nr. 595 712) durch fortdauernde Bewegung der von oben in den Schmelzraum einhängenden Elektrode geschehen. Er hängt diese Elektrode daher an ein Drahtseil, welches über zwei Rollen zu einer die Elektrodenentfernung regulirenden Stellvorrichtung führt. Die vertikal über dem Ofen liegende Rolle ist excentrisch auf einer Welle befestigt, durch deren Drehung die Elektrode in mässigen Grenzen gehoben und gesenkt und somit die Beschickung fortwährend angerührt wird.

Für Vorlesungs- und kleinere Laboratoriumsversuche empfehlen Küster und Dolezalek zwei Kalkblöcke, von denen der eine zur Aufnahme einer dicken, von unten in den Schmelzraum einzuführenden Kohlenelektrode und der Schmelze selbst eine senkrecht durchgehende Bohrung besitzt, die sich auch bis etwa in die Mitte des anderen als Deckel dienenden Blockes fortsetzt, um sich von hier aus in drei Kanäle zu verzweigen. Einer der letzteren nimmt die obere dünnere Kohlenelektrode auf; ein zweiter dient zur Beschickung, ein dritter zur Gasabfuhr (Zeitschr. f. Elektroch., Bd. III).

Bonna und Lockeyer verwerfen Kalk für Ofenwandungen, empfehlen dagegen für derartige Versuchsöfen Graphittiegel, die aufgesesetzt auf ein Gemisch aus Retortenkohle mit 25 % Zucker von einem aus Blechplatten zusammengeschraubten Mantel mit Kupferboden aufgenommen werden. Der Kupferboden besitzt eine Lasche zum Verbinden mit der Leitung. Durch den sich beim ersten Erhitzen zersetzenden Zucker soll der Tiegel auf dem Boden festgebrannt werden. — Unter Berücksichtigung des übrigen Zubehörs wird man doch bequemer mit den Oefen von Rössler (Borchers' Elektrische Oefen, Halle 1897, S. 48, Fig. 29) für grössere und dem Ofen von Borchers (dasselbe Buch, S. 49, Fig. 30) für kleinere Versuche arbeiten. Beide Oefen lassen sich weit bequemer zusammensetzen und auseinandernehmen. Der mit Schmelzhöhlung versehene untere

Kohlestab von Borchers' Ofen lässt sich, wenn der obere Theil abgebrannt ist, wiederholt abschneiden und neu aushöhlen. Der Fuss nimmt, mit verschiedenen Einsätzen versehen, Tiegel der verschiedensten Durchmesser auf; und endlich gestattet die kleinste Form dieses Apparates schon ein Arbeiten mit 15 bis 20 Ampère.

In den Patenten von Whitney (U. S. A. P. Nr. 578685) und von Strong (U. S. A. P. Nr. 587343) werden neue Versuche gemacht, den schon oft geäusserten Gedanken, die Elektroden aus der Beschickung selbst herzustellen, praktisch zur Ausführung zu bringen.

Beide Erfinder benutzen zum Pressen der Elektroden aus der mit einem Bindemittel versetzten pulverisirten Beschickung Vorrichtungen, wie sie beim Ziegelpressen ebenfalls Verwendung finden, Whitney konische Rohre mit Pressschnecke, Strong Ziegelbandpressen mit Walzen und Kolben. Die so erhaltenen Presskörper treten dann, je zwei einander gegenüber, als Elektroden in den Schmelzraum, einen kleinen Schachtofen. Das Brennen derselben erfolgt durch die aus dem Ofen nach aussen vordringende Hitze. Da es unter Umständen zweckmässig sein wird, einen Theil bezw. einzelne den Widerstand der so herzustellenden Elektroden zu sehr erhöhenden Bestandtheile der Beschickung direkt in den Schmelzraum einzuführen, so ist derselbe in beiden Fällen mit einem Fülltrichter versehen. Whitney spricht sogar nur von einer Pressung von Kohleelektroden und will den noch übrigen Theil der Beschickung, z. B. Kalk mit der zur Carbidbildung noch fehlenden Kohle durch den eben erwähnten Trichter zuführen.

In Band III dieses Jahrbuches machten wir auf einen von Clarke empfohlenen Ofen aufmerksam, dessen Eigenthümlichkeit darin bestand, dass seine Seitenmauern erst während des Betriebes, entsprechend der Anhäufung zähflüssiger, zum Abstechen wenig geeigneter Schmelzprodukte aufgebaut wurden. Morehead (U. S. A. P. Nr. 583498) geht in ähnlicher Weise vor, um die Elektroden vor Ueberhitzung zu schützen. Er baut aber drei Seitenwände seines niedrigen Schachtofens so hoch auf, wie sie beabsichtigt sind; die dritte dagegen wird, wie bei Clarke erst während des Betriebes mit der Ofenfüllung erhöht.

Ein „Vakuum-Lichtbogen-Ofen" von Eldridge, Wright und Clark (U. S. A. P. Nr. 583618) enthält in einem mit Mauerwerk ausgekleideten Blechmantel einen aus einem Kohlencylinder und einer mit Kohle belegten Metallplatte bestehenden Tiegel, dessen Boden die eine Elektrode bildet. Die Gegenelektrode, ebenfalls ein

Kohlecylinder, hängt centrisch in dem Tiegel; sie nimmt auch die Beschickung auf. Die ganze Anordnung der Ofentheile ist ohne Weiteres aus untenstehender Schnittskizze ersichtlich. Von einem absoluten Vakuum kann natürlich nicht die Rede sein, da stellenweise Sandverschlüsse gewählt sind. Der Zweck dieser Einkapselung der Schmelzvorrichtung ist auch nur das Fernhalten von Luft und anderen schädlichen Einflüssen.

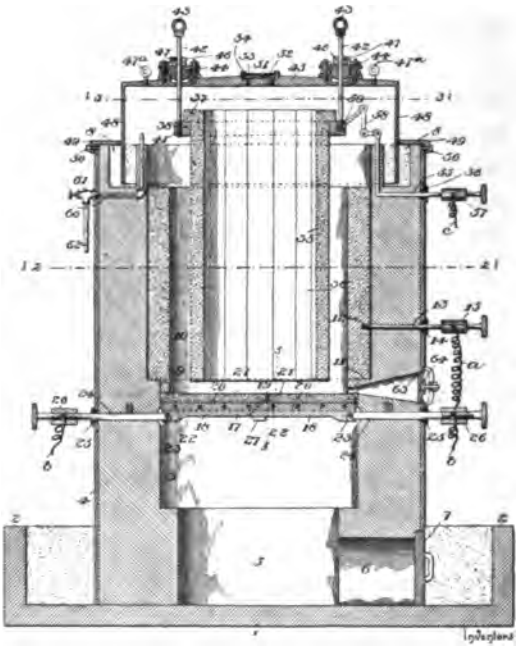


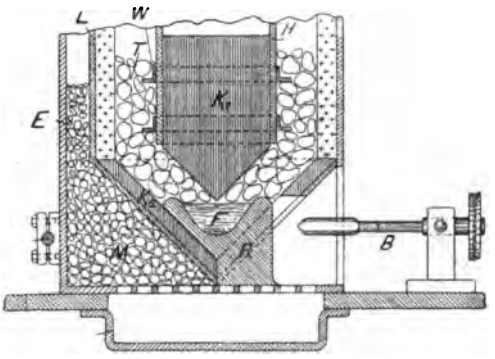
Fig. 151.

Eine englische Patentschrift der Firma Siemens & Halske, Nr. 17 491 von 1897, beschreibt für Lichtbogenöfen zwei den gleichen Zwecken dienende Ausführungsformen, die aber thatsächlich in verschiedener Weise geheizt werden. Die hierher gehörige Konstruktion ist für grobkörniges Material bestimmt, welches einestheils dem Entweichen der Reaktionsgase kein Hinderniss in den Weg setzt, andererseits leicht erstarrende und leitfähige Schmelzprodukte liefert. Elektroden sind anfangs die Kohlenkörper K_1 und K_2. Während des Betriebes setzt sich die geschmolzene Masse zu einem Blocke R vor den Ofen, den Schmelzraum verschliessend. K_1 gegenüber bildet sich in dem Block R ein Sumpf F aus der Schmelze, der nun an Stelle von K_2 die Gegenelektrode bildet. Hat sich genug Schmelze in F gesammelt, so sticht man mittels des Bohrers B ab. An dem

Halter H der oberen Elektrode sind Winkeleisen angebracht, welche bei Auf- und Abwärtsbewegung der Elektrode sinternde Massen in der Beschickung T aufbrechen. Der obere Theil des Schachtes L ist mit nicht leitender Masse ausgekleidet. Die Zweckmässigkeit einer Heizkammer M will uns nicht einleuchten.

In einer Reihe von Patenten (vergl. untenstehende Patentliste) entwickelt Burton die zur Ausführung des Lagrange- und Hoho-Verfahrens für verschiedene Spezialarbeiten erforderlichen Apparate. Auch zum Erzschmelzen hat er neue Apparate konstruirt, indem er in den Elektrolysirbehälter durchlochte Gefässe aus nichtleitendem Materiale einhängt und das darin enthaltene gröblich gepulverte Erz gleich den Arbeitsstücken in den übrigen Apparaten als Kathoden in den Stromkreis einschaltet. Die Zellen enthalten Vorrichtungen zum Eintauchen der Erzkörbe in den Elektrolyten oder zum Empordrücken des letzteren bis zum Kontakte mit dem Erze.

Fig. 152.



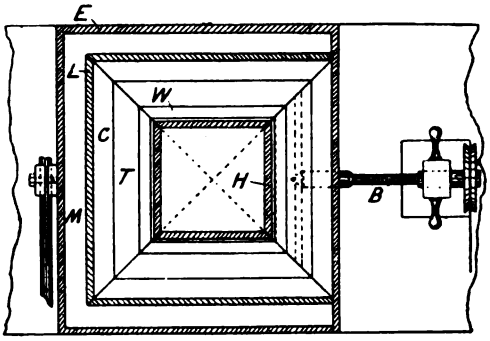


Fig. 153.

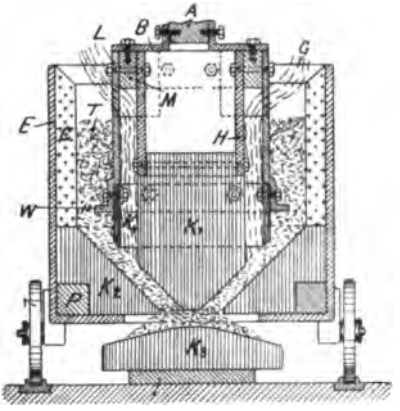
Mit der zweiten Ofenform des oben erwähnten Patentes von Siemens & Halske können wir zu den

b) Oefen mit unabhängigen Lichtbogen.

übergehen. Wie bei der ersten Konstruktion ist die obere Elektrode keilförmig, die untere trichterförmig ausgebildet, um den Durchgang durch die Lichtbogenzone überall zu sichern. K_1 ist in einen Rahmen H eingeschraubt, durch welchen sie einmal in den Stromkreis eingeschaltet, andererseits aber auch bei B an einen Bewegungsmechanismus A aufgehängt wird. Es hat sich nämlich als vortheilhaft

erwiesen, die obere Elektrode während des Betriebes ein wenig zu heben und zu senken. Die Beschickung T geht so gleichmässiger nieder, als wenn sie ganz sich selbst überlassen wäre. Zeigt nun die Beschickung noch Neigung zum Sintern, so wird dem Ansetzen derselben an die Ofenwandung oder die Elektroden durch die an dem Rahmen H, bezw. der Hülse LK_4 angesetzten Flansche W vorgebeugt. Die eben genannte Hülse LK_4, welche in ihrem unteren Theile aus Kohle, oben aus Eisen besteht, ist nöthig, um den Gasen bei der Verarbeitung feinkörnigen Materiales gleichmässigen Austritt zu verschaffen.

Fig. 154.



Die Ausfütterung C des oberen Theiles des Mantels E besteht aus nicht leitendem Materiale.

Sollen die Schmelzprodukte ununterbrochen abfliessen, so regulirt man diesen Abfluss durch den verstellbaren Verschlussblock K_3.

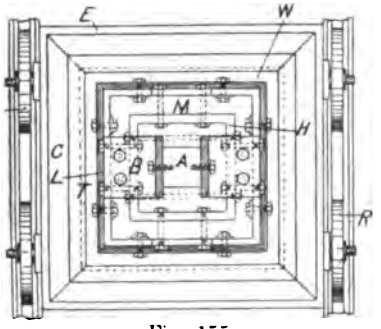


Fig. 155.

Das Prinzip einer, man darf vielleicht sagen, „aufbereitenden Schmelzung", darin bestehend, dass die noch mit unzersetzten Gemengtheilen der Beschickung versetzte Schmelze auf einem geneigten Herde unter einer Anzahl von Lichtbogen vorwärts zu fliessen gezwungen wird, ist auch in einigen Oefen von Price und von Patten durchgeführt. Die den Patentschriften beigegebenen Skizzen lassen allerdings noch ziemlich unfertige Oefen, bezw. schematische Darstellungen an sich guter Gedanken erkennen, weshalb wir von einer Wiedergabe der Figuren absehen können, aber in richtiger Ausführung müssen beide Oefen Gutes leisten. Bezüglich der Einzelheiten der mit Vorsicht aufzunehmenden Patentschriften-Zeichnungen sei auf die Originale (Price, U. S. A. P. Nr. 572 312 und 583 936, auch D. R. P. Nr. 93 798. — Patten, U. S. A. P. Nr. 577 370) und die illustrirten Referate in Bd. III und IV der Zeitschr. f. Elektroch. verwiesen.

Auch in den Oefen von Pictet, Puteaux, Lelièvre und Chavarrio-Contardo vertretenen Grundsätze, Vorwärmung der Beschickung in Schachtofenkonstruktionen, sind vom theoretischen wie praktischen Standpunkte gewiss nur zu billigen, leider ist es aber nicht möglich, nach den veröffentlichten und patentirten Skizzen, bezw. Beschreibungen wirklich betriebsfähige Oefen zu bauen. Das Prinzip dieser Arbeitsweise ist so alt, wie die Geschichte der Metallurgie, auch wenn Pictet in seiner stellenweise interessanten Brochüre über das Calciumcarbid uns mittheilt, dass er auf diesen Gedanken durch seine Erfahrungen bei der Verflüssigung der Gase gekommen sei: Wie man diese stufenweise abkühle, um sie dann endlich durch einen nicht mehr sehr hohen Arbeitsaufwand zu verflüssigen, so solle man bei den elektrischen Schmelzungen die Beschickung ebenso rationell vorwärmen, um durch elektrische Energie nur noch den letzten Temperatursprung auf den Schmelzpunkt aufbringen zu müssen. Dem Metallurgen ist dieser Gedankengang von Alters her so geläufig, dass er wohl nicht mehr auf die Umkehr des Pictet'sche Gasverflüssigungsprinzipes zu warten brauchte, um elektrisch geheizte Schachtöfen zu bauen. Wenn wir aber den Pictetschen Anspruch auf Neuheit des von ihm benutzten Vorwärmungsprinzipes fallen lassen und den Versuch machen, die genannten elektrischen Schachtöfen auf ihre bauliche Ausführbarkeit zu prüfen, dann muss uns in erster Linie das von Pictet in seinen Patentschriften und Brochüren (verg. Zeitschr. f. Elektroch., Bd. IV, S. 94) gegebene Bild als eine Ofenkarrikatur im treffendsten Sinne des Wortes erscheinen. Auch Lelièvre's Ofen giebt demjenigen von Pictet wenig nach (Zeitschr. f. Elektroch., Bd. IV, S. 93). Mehr Verständniss für praktische Verhältnisse verrathen die Oefen von Puteaux und von de Chavarrio-Contardo (Zeitschrift für Elektrochemie, Bd. IV, S. 298/300); doch würde man dem Ziele zweifellos näher kommen, wenn man die Elektroden in ähnlicher Weise wie in den eben erwähnten Oefen von Price und von Patten in radial von einem Schachtofen ausgehende Spurkanäle verlegt und die Herdsohle des Schachtofens, entsprechend der Anzahl der elektrisch zu heizenden Kanäle in einen oder mehrere sich mitten schneidende Sattel ausbaut. Ob man dann die niedergehende Beschickung durch Abgase allein oder durch andere Wärmequellen heizen will und kann, muss natürlich von Fall zu Fall entschieden werden.

Wenig Bemerkenswerthes enthält die amerikanische Patentschrift Patten's Nr. 586 622.

Recht praktisch dagegen erscheinen zwei Oefen mit beweglicher Herdsohle. Gewiss nicht mit Unrecht weist z. B. Horry in seinem engl. Patente Nr. 22521 von 1897 darauf hin, dass den zur Calciumcarbidfabrikation meist benutzten Tiegelöfen mit Lichtbogenerhitzung viele Uebelstände anhaften. Man lässt in derartigen Oefen meist das fertige Produkt bis zu einer gewissen Menge sich ansammeln, überlässt es der Abkühlung, um es dann auszustürzen und für den Versand oder Verbrauch zu zerkleinern. Die Folge dieser Arbeitsweise ist, dass grosse Mengen Carbid bis zur Füllung der Tiegel warm gehalten werden müssen, wodurch Wärmeverluste, Beschädigung der Apparate und andere Uebelstände schwer zu vermeiden sind. Horry hat nun einen Ofen gebaut, in welchem das Schmelzprodukt ununterbrochen aus dem Bereiche eines feststehenden Lichtbogens entfernt und an einer anderen Stelle abgekühlt aus dem Ofen ausgetragen wird. Das Carbid soll auch eine wesentlich gleichmässigere Beschaffenheit zeigen, wie das in den zuerst erwähnten Oefen erschmolzene.

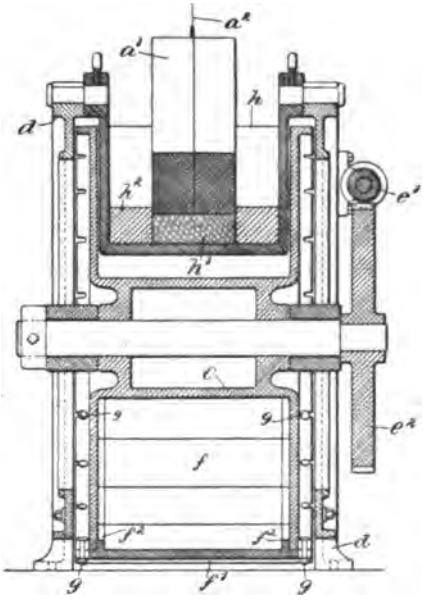


Fig. 156.

Fig. 157 ist eine Seitenschicht, Fig. 156 ein Schnitt in der Ebene 2—.—.—2. Einrichtung und Betrieb des Ofens sind folgende:

Zwischen den Elektroden a a^1, welche in einen mit feuerfesten Steinen h^1 und feuerfestem Thone h^2 ausgesetzten Trichter h gelagert sind, wird die Beschickung aufgegeben, so dass sie die Lichtbogenzone b passiren muss. Um diese Beschickungs- und Schmelzvorrichtung bewegt sich, nach Bedarf durch das Schneckengetriebe e e^1 e^2 in Drehung versetzt, eine U-förmig vertiefte Walze c, deren Peripherie theilweise durch Platten f, gehalten durch leicht lösbare Bolzen g, bedeckt werden kann. Zeigt nun ein in den bei a^2 angedeuteten Stromkreis eingeschaltetes Galvanometer ein Sinken des Widerstandes zwischen den Elektroden, also eine Anhäufung leitfähiger Schmelzprodukte, so dreht man die Walze in der Richtung des Pfeiles (Fig. 157), bis wieder die vorgeschriebene Strommenge durch den Ofen geht. Man setzt dann da, wo der Buchstabe F

steht, eine neue Platte *f* auf, und entfernt dafür eine gleiche Platte an dem anderen Ende der Bedeckung. Das Schmelzprodukt bildet also um *c* herum einen während der Drehung der Walze sich abkühlenden und erstarrenden Ring, von dem man an der offenen Seite der Trommel (rechts Fig. 157) das Erstarrte ausbricht.

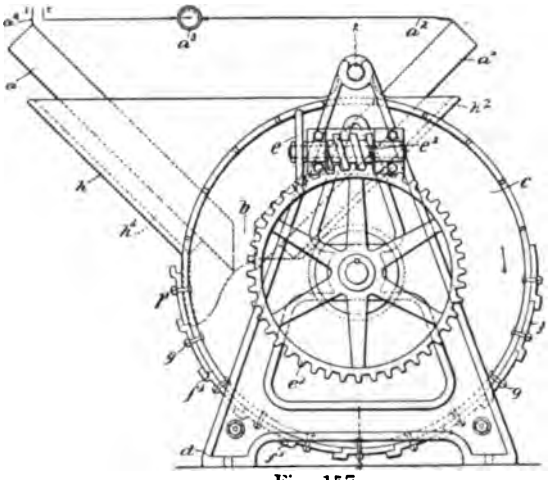


Fig. 157.

In Roberts' ebenfalls durchaus glücklich gewählter Konstruktion (U. S. A. P. Nr. 588 012) bildet ein Transportband *E* nebst einem Theile der darauf geschichteten Beschickung die Herdsohle. Quer über dieselbe ist bei *H* ein elektrischer Flammofen gebaut, dessen Lichtbogen, unter einem Gewölbe aus Kalkstein *K*, Kalkpulver *V*, Mauerwerk *U* und Eisenverankerung *W*, durch einen Elektromagneten *I* auf das Schmelzgut gedrückt wird. Die Beschickung *D* wird durch Trichter *B* und *C* aufgegeben. Von dem

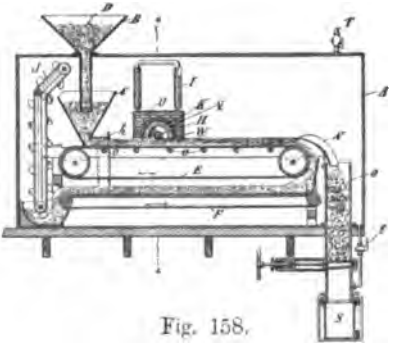


Fig. 158.

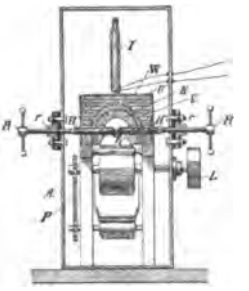


Fig. 159.

Transportbande fortgeführt, wird ihre Schichthöhe bei *h* so regulirt, dass beim Durchgange durch die Lichtbogenzone nur ein Theil der Masse geschmolzen wird, so dass der darunterliegende Theil das Transportband gegen die hohen Temperaturen zu schützen hat. Bei *N* wird die schon erstarrte Schmelze durch einen Abstreicher in ein Sammel- und Kühlgefäss *O* gefördert, von wo sie von Zeit zu Zeit abgestochen wird. Ein Transportband *F* führt die nicht ge-

schmolzene Masse in eine Sammelgrube, von wo sie durch ein Becherwerk J wieder nach C gehoben wird. Das Ganze ist in einem Gehäuse angeordnet, so dass man mittels der Ventile $T\,t$ eine beliebige Gasatmosphäre in dem Schmelzraume halten kann.

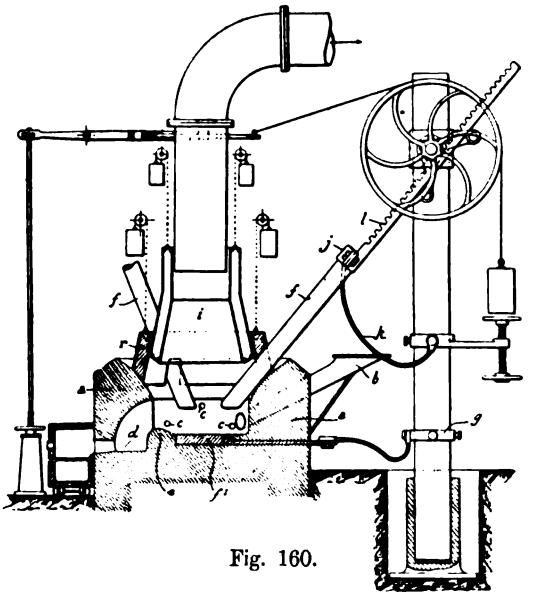


Fig. 160.

Für die direkte Verwendung von Mehrphasenströmen hat Bertolus einen neuen Ofen gebaut, welcher so viele Elektroden f, wie der Strom Phasen, besitzt. Ueber den Zweck einer bei g ebenfalls in den Stromkreis einzuschaltenden Metallplatte f^1 enthält die Patentschrift (Engl. P. Nr. 16 942 von 1897) keine näheren Angaben. Der aus Mauerwerk aufzuführende Schmelzraum soll innen mit Kohle ausgekleidet werden. Die Beschickung wird durch Trichter b seitlich eingeführt. Ausserdem sind in den Seitenwänden Arbeitsöffnungen c frei gelassen. Ein Damm e regelt den Abfluss der Schmelze bei d. Der Ofen ist durch einen Ring r, durch welchen die Elektroden f eingeführt werden, und durch den kühlbaren Gasfang i abgedeckt. Bei j sind die Elektroden an Führungsstangen l und die stromzuführenden Kabel k geklammert. Die Führungsstangen l sind so in Bewegungsmechanismen eingefügt, dass jede Elektrode einzeln oder sämmtliche Elektroden gleichzeitig verschoben

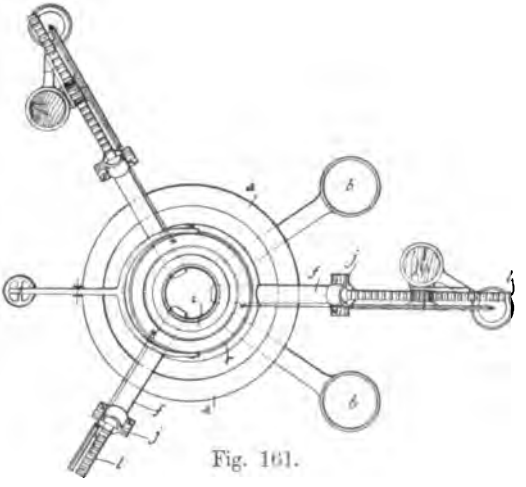


Fig. 161.

werden können. Von den Vortheilen, welche der Erfinder von seinem Ofen erwartet, heben wir nur Folgendes hervor:

Bei gleichen Stromdichten soll sich die Wirksamkeit des Ofens so viele Male steigern gegenüber den Gleichstromöfen, wie der Strom Phasen hat. Oder man soll, wenn man nur die gleiche Leistungsfähigkeit beansprucht, mit wesentlich geringerer Stromdichte arbeiten, also die am meisten der Abnutzung ausgesetzten Theile, die Elektroden, ihre Verbindungen und Bewegungsmechanismen, viel leichter bauen und regieren können.

Viele der übrigen Ansprüche des Erfinders stützen sich auf die irrige Annahme, dass in allen Lichtbogenöfen die zu erhitzende Masse selbst einen Pol bildet. Ferner scheint er ganz übersehen zu haben, dass man schon vor länger als 10 Jahren zu der Erkenntniss gekommen ist, dass in elektrischen Oefen, in denen die elektrische Energie nur als Wärmequelle, nicht aber gleichzeitig für Elektrolyse ausgenutzt werden soll, Wechselstrom viel gleichmässigere und ausgiebigere Erhitzung sichert, als Gleichstrom.

Deutsche Patente.

Deuther, Ofen. Nr. 91 601.
Kalker Werkzeugmaschinenfabrik von L. W. Breuer, Schumacher & Co., Schweissverfahren. Nr. 93 717.
Price, Ofen. Nr. 93 798.
Chavarria Contarda, Schachtofen. Nr. 94 508.
Patin, Ofen. Nr. 94 641.
Timme, Ofen. Nr. 95 322.

Amerikanische Patente.

Muk, Erhitzer. Nr. 574 745.
Deuther, Ofen. Nr. 575 826.
Joyce & Deuther, Ofen. Nr. 575 829.
Johnson, Erhitzer. Nr. 576 347.
Burton, Elektrisches Erhitzen von Metallen. Nr. 576 545.
Patten, Ofen. Nr. 577 317 und 577 370.
Patten, Ofen. Nr. 577 493.
Hadaway, Ofen. Nr. 579 324.
Whittingham, Erhitzer. Nr. 579 459.
Cowles, Ofen. Nr. 583 249 und 583 250.
Eldridge, Wright und Clark, Lichtbogenofen. Nr. 583 618.
Price, Ofen. Nr. 583 936.
Payne und Diven, Schweissen und Anlassen. Nr. 584 120.
de Laval, Schmelzen von Eisen. Nr. 585 040.
Burton, Elektrothermische Verarbeitung von Erzen. Nr. 585 019.
Fraley und Paulson, Elektrischer Erhitzer. Nr. 585 309—585 311.
Heuth, Ofen. Nr. 586 686 und 586 687.
Patten, Ofen. Nr. 586 822 und 586 824.
Mc. Elroy, Erhitzer. Nr. 586 615.
Strong, Ofen. Nr. 587 343.
Burton, Erhitzer. Nr. 587 568.
de Chalmot, Ofen. Nr. 588 267.
Howes, Ofen. Nr. 595 712.

Englische Patente.

Muk und H. W. Johns Manufacturing Co., Erhitzer. Nr. 19 818 von 1896.
Regnoli, Lori, Pignotti, Pendaleoni und Besso, Ofen. Nr. 13 297 von 1896.

Haviland, Holloway, Collier und Murch, Ofen. Nr. 15 488 von 1896.
Joyce und Deuther, Ofen. Nr. 2082 von 1897.
Breuer, Elektrisches Schweissen. Nr. 8134 von 1896.
Davies, Erhitzer. Nr. 10 803 von 1896.
Price, Ofen. Nr. 27 301 von 1896.
Bullier, Oefen. Nr. 16 256 und 16 257 von 1896.
Cowles, Ofen. Nr. 12 936 von 1897.
Colberg Serret und Amigo, Ofen. Nr. 16 398 von 1897.
Bertolus, Ofen. Nr. 16 942 von 1897.
Siemens & Halske, Ofen. Nr. 17 471 von 1897.
Acetylene Illuminating Co., Ofen. Nr. 27 323 von 1896.

Metalloide.

Sauerstoff. Ozon.

Die Patentlitteratur bringt ja stets einige von den Erfindern wenigstens für neu gehaltene Vorschläge zur Ozongewinnung; doch ist es uns nicht möglich gewesen, unter den letzteren irgend wie Beachtenswerthes zu entdecken.

Ein Vortrag von Andreoli vor dem Londoner Bezirksvereine der Society of Chemical Industry fügt dem, was wir auf der ersten Jahresversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft schon von Frölich gehört, und in späteren Berichten hier und in der Zeitschrift für Elektrochemie ergänzt haben, nur wenig hinzu. Ein Auszug aus disem Vortrage findet sich in der Zeitschr. f. Elektroch., Bd. IV, S. 124.

Phosphor.

Die Zuhilfenahme elektrischer Erhitzung hat ja endlich das alte Wöhler'sche Verfahren der Zersetzung von Phosphaten mittels Kieselsäure und Kohlenstoff voraussichtlich dauernd in die grössten Phosphorfabriken eingeführt. Die englische Firma Albright & Wilson, welche als eine der ersten zur elektrischen Erhitzung überging, hat nun auch eine Filiale an den Niagarafällen mit vorläufig 300 elektrischen P. S. in Betrieb gesetzt. In England und anderen Ländern wird das Wöhler'sche Verfahren seit einigen Jahren bekanntlich einem Herrn Readman zugeschrieben, da er Patente auf die Verwendung elektrischer Erhitzung für diesen Zweck erhalten hat. In Deutschland hat man kein Patent auf diese „Erfindung" ertheilt.

Man streitet sich augenblicklich um die Priorität der Erfindung eines anderen Verfahrens der Phosphorgewinnung. Nach dem Journal de Pharm. et de Chimie (1897, 3) soll Joudrain zuerst empfohlen haben, aus Calciumphosphaten und Kohle durch Erhitzen im elektrischen Ofen Calciumcarbid und Phosphor herzustellen, welche Reaktion auch von Borchers bei Versuchen mit Thomasschlacke beobachtet wurde. Patente auf dieses Verfahren, angemeldet im Jahre 1896, sind auf den Namen Billaudot (z. B. engl. P. Nr. 15977 von 1896) ertheilt worden. Thatsächlich findet sich diese Reaktion aber schon in der Anmeldung eines deutschen Patentes vom 22. Februar 1895 von Jacobsen erwähnt. Ferner sind auf dieses Verfahren bereits im Jahre 1895 (von Albert Frank jr. und Dr. H. Hilbert) Patente in allen bedeutenderen Industrieländern nachgesucht und ertheilt worden. Beispielweise datirt das deutsche Patent vom 19. September 1895. Das belgische Patent für Frank und Hilbert wurde Ende 1895 ertheilt.

Kohlenstoff.

Den in früheren Berichten erwähnten Mittheilungen von Moissan über die Diamantbildung sind einige weitere Veröffentlichungen gefolgt.

Moyat geht bei seinen Versuchen von der gewiss richtigen Voraussetzung aus, schon bei der Absättigung des Eisens mit Kohlenstoff die Lösungskapazität dieses Metalles für Kohlenstoff künstlich zu steigern und so den dem Moissan'schen Verfahren anhaftenden Mangel (verg. Bd. I dieses Jahrb. S. 199) zu beseitigen. Zu diesem Zwecke bringt er in das Schmelzgefäss, einen widerstandsfähigen Stahlcylinder, ausser Kohlenpulver und Eisenspänen noch flüssige Kohlensäure, Kohlenwasserstoffe, oder andere flüchtige Kohlenstoffverbindungen. Unter Vermittlung von zwei in den Cylinder eingeführten Kohleelektroden, erhitzt er die Füllung elektrisch auf die Schmelztemperatur des Eisens, bei welcher natürlich die Kohlensäure einen enormen Druck auf die Schmelze ausübt, und so die Kohlenstoffaufnahme seitens des Eisens wesentlich steigert.

Borchers veröffentlicht Beobachtungen, nach denen die Krystallisation des Kohlenstoffes auch ohne Druck bei niedrigeren als den bisher beobachteten Temperaturen unter Vermittlung von Carbiden und flüchtigen Kohlenstoffverbindungen möglich sei, aber längere Zeit erfordere, während bei hohem Druck die Temperatur gesteigert und die Dauer der Krystallisation abgekürzt werden könne. Der Verfasser beschreibt auch ein Erhitzungsgefäss, welches die Verwendung sehr hohen Gasdruckes gestattet. Zeitschr. f. Elektroch., Bd. III, S. 393.

Dass sich Diamanten unter Mitwirkung von Carbiden bilden, bestätigt auch Maumené, welcher in den bei der Acetylendarstellung fallenden Rückständen aus Calciumcarbid mikroskopische Diamanten gefunden hat. Dieselben waren schön durchscheinend und fast alle 48-Flächner. Soc. Chim. de Paris, 26. Februar 1897.

Unter dem Einflusse von Kathodenstrahlen gehen Diamanten in Hittorf'schen Röhren bekanntlich in eine der widerstandsfähigsten Modifikationen von Graphit über. Moissan will daraus Schlüsse auf die Höhe der Temperatur innerhalb dieser Röhren ziehen, da sich unter anderen Bedingungen die Umwandlung des Diamanten in Graphit durch Wärme erst bei Temperaturen von 2000° vollzieht, und die Widerstandsfähigkeit des gewöhnlichen Graphites mit zunehmender Temperatur wächst. Ein Graphit von gleicher Widerstandsfähigkeit, wie der aus Diamant durch Kathodenstrahlen erhaltene sich aus gewöhnlichem Graphit erst bei der Lichtbogentemperatur bilden, weshalb die Temperatur in den Hittorf-Röhren in der Nähe von 3600° gelegen haben soll. Wir können uns dieser Beweisführung nicht anschliessen. Es ist doch ein gewaltiger Unterschied, ob ich Graphit aus der dichtesten oder der lockersten Form des Kohlenstoffes herstelle!

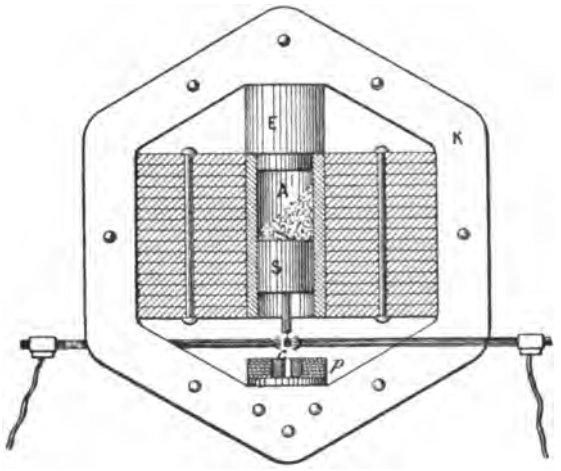


Fig. 162.

Dass sich die Krystallisation des Kohlenstoffes auch durch Wärme und Druck allein erzielen lässt hat Majorana durch einen sehr interessanten Versuch bewiesen (Rend. d. Accad. d. Linc. VI, 1, 1897). Eine cylindrische Kammer *A* ist oben hermetisch durch ein Eisenstück *E* und unten durch einen Stempel *S* geschlossen. Die Wände dieser Kammer bestehen aus hartem Stahl und werden von aussen durch 15 herumgelegte, durch Bolzen vereinigte eiserne Ringe von 1 cm Dicke unterstützt. Das ganze System wird von einem sechseckigen, ebenfalls aus verbolzten Eisenplatten zusammengesetzten Rahmen umgeben. Der Stempel *S* trägt einen kleinen Cylinder aus weichem Eisen von 1 cm Durchmesser, an

welchem das ungefähr 2 g schwere Kohlenstück *C* befestigt ist. Gerade darunter ist in ein ebenfalls aus übereinderliegenden Eisenplatten bestehendes Eisenstück *p* eine centrale Vertiefung eingelassen, welche zum Niedergehen des Stempels das Kohlenstück aufnehmen soll. Das letztere wird mittels eines Lichtbogens von 25 Amp. und 100 Volt erhitzt. Man lässt nun in der Kammer *A* 70 g Schiesspulver explodiren, wodurch der Stempel mit dem Cylinder heruntergestossen und das Kohlenstück mit ausserordentlicher Gewalt in die enge Vertiefung von *p* hineingepresst wird. Die Kohle wird dabei zum Theil in mikroskopische Diamanten verwandelt, welche sich nach der Berthelot-Moissan'schen Methode und schliesslich durch Schlämmen mit einer Lösung von Jodoform in Bromoform isoliren lassen und alle Eigenschaften der echten Diamanten besitzen. Die Umwandlung von amorphem Kohlenstoff in Diamant lässt sich also auch durch Druck und Hitze allein bewerkstelligen.

Nach Jebsen's englischer Patentschrift Nr. 15 513 von 1897 soll Torf in Pressen elektrisch erhitzt und verkohlt werden, indem er selbst als Widerstand in einen ausreichenden Stromkreis eingeschaltet wird. Zu diesem Zwecke soll er ein wenig feucht gehalten werden.

Deutsche Patente.

Schimming, Erzeugung von Wasserstoff. Nr. 95 070 und 95 071.

Andreoli, Ozonapparat. Nr. 96 058.

Lapointe, Gewinnung von Sauerstoff. Nr. 92 008.

Amerikanische Patente.

Westmann, Verarbeitung von Arsenerzen. Nr. 577 802.

Andersson & Dittrich, Ozon und Nebenprodukte. Nr. 577 523.

Yarnold, Ozonapparat. Nr. 580 244.

Englische Patente.

Stedman, Sauerstoff. Nr. 4548 von 1896.

Garuti und Pompili, Elektrolytische Gewinnung von Sauerstoff und Wasserstoff. Nr. 23 663 von 1896.

The Electric Rectifying and Refining Co., Ozongewinnung. Nr. 29 966 von 1896.

Jebsen, Torfverkohlung Nr. 15 513 von 1897.

Coehn, Behandlung von Kohlenstoff für elektrochemische Zwecke. Nr. 5584 von 1896.

Verley, Ozon. Nr. 17 228 von 1896.

Billandot, Phosphor. Nr. 15 977 von 1896.

Bergmann, Graphit. Nr. 23 957 von 1897.

Metalle.

A. Spezielle Metallurgie.

Alkalimetalle.

Unter den Alkalimetallen kommt nach wie vor nur das Natrium aus bekannten Gründen in grösseren Posten auf den Markt. Ausser in England (1 Fabrik) und Deutschland (3 Fabriken) ist das Castner-Verfahren, nach welchem jetzt ausschliesslich gearbeitet wird, auch in einer amerikanischen Fabrik in Anwendung. Ob die in einigen Zeitschriften gemachte Angabe, dass die Gesammtproduktion an Natrium augenblicklich 260000 Tonnen im Jahre betrage, richtig ist, können wir nicht verbürgen.

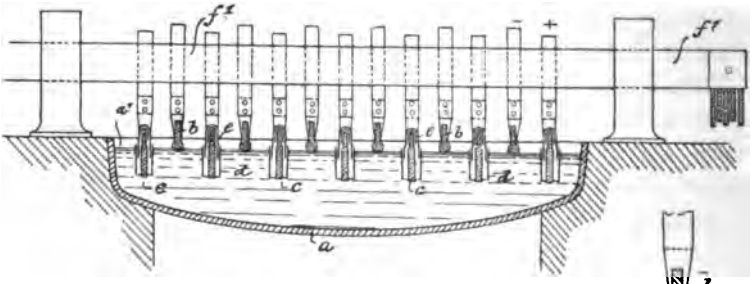


Fig. 163.

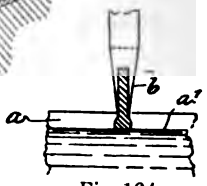


Fig. 164.

Einen Elektrolysirapparat, welcher sich besonders durch eigenartig geformte Kathoden auszeichnet, hat die Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft Neuhausen in England patentirt erhalten (Nr. 21027 von 1896). Nach der Patentschrift soll die Ansammlung von Metallen, besonders von Natrium an den Kathoden mit Schwierigkeiten verbunden sein, wenn diese Elektroden sehr tief in die Schmelze eintauchen. Durch gleichzeitig entwickelte Gase (bei Verwendung von geschmolzenem Aetznatron z. B.) treiben die kleinen Metallkugeln von der Kathodenfläche ab, werden theilweise von dem Elektrolyten absorbirt und eingehüllt und vereinigen sich nur schwierig. Durch Verwendung von Elektroden mit runden oder konischen Köpfen, die man nur wenig in den Elektrolyten eintauchen lässt, will man diese Unannehmlichkeiten beseitigen.

Die Abbildungen erklären sich fast von selbst: *a* eisernes Schmelzgefäss; *b* Kathoden, ebenfalls aus Metall und in den Fig. 164, 166, 167, 168 in verschiedenen Formen dargestellt; *c* Anoden mit

Schutzhülle *d* zum Ableiten des Sauerstoffes; *e* Asbestisolirschicht zwischen *c* und *d*; *f* und f^1 Elektrodenhalter.

Das Metall soll von den Kathoden, die leicht abgenommen werden können, mit Löffeln abgenommen werden. Man bringt es dann in Sammel- und Saigergefässe, wie sie in Fig. 169 dargestellt sind. Diese stellt man, um sie während des Absaigerns des Metalles von der anhaftenden Schmelze warm zu halten, in die Elektrolysirgefässe ein. Das spezifisch leichte Metall sammelt sich oben in dem mit Halter *m* versehenen Gefässe *i*. Durch Heben des Dornes *k* lässt man die Schmelze abfliessen, verschliesst dann die Oeffnung *l* mittels *k*, um endlich das Metall in seine Formen zu giessen.

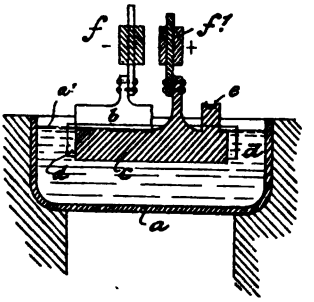


Fig. 165.

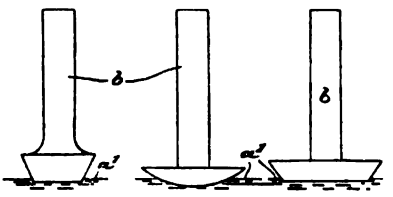


Fig. 166. Fig. 167. Fig. 168.

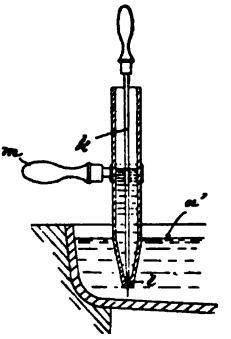


Fig. 169.

Erdalkalimetalle.

Strontium.

Guntz und Férée haben ihre Untersuchungen über die elektrolytische Herstellung von Amalgamen fortgesetzt. Bei einer Stromdichte von 6 Ampère per qcm Kathodenfläche erhielten sie aus einer konzentrirten Strontiumchloridlösung ein Amalgam, dass sie durch Abpressen des überschüssigen Quecksilbers reinigten. Wie früher beim Baryumamalgam (vergl. Jahrbuch, Bd. III, S. 208) stellen sie auch für die unter verschiedenen Drucken erhaltenen Rückstände chemische Formeln auf.

Magnesium.

Aus dem Geschäftsbericht der Aluminium- und Magnesiumfabrik zu Hemelingen nach Abschluss des Jahres 1896 geht hervor,

dass der Verbrauch des Magnesiums erheblich zurückgegangen ist. Das Metall scheint ja einige Beachtung bei der Herstellung von Elementen hoher E. M. K. gefunden zu haben, doch wird es für den gewöhnlichen Gebrauch das Zink nicht ersetzen können.

Beryllium.

Liebmann hat ein deutsches Patent (Nr. 94507) auf ein Verfahren der Herstellung von Berylliumlegirungen erhalten, das in seinen wesentlichen Grundzügen dem Cowles-Verfahren der Gewinnung von Aluminiumlegirungen ähnlich ist. Er erhitzt ein Gemisch aus Berylliumoxyd, Reduktionsmitteln und dem beizulegirenden Metalle, bezw. dem Oxyde des letztern nebst der entsprechenden Menge Kohle, auf stärkste Weissgluht, „nöthigenfalls", wie die Patentschrift sagt, elektrisch.

Erdmetalle.

Aluminium.

An patentirten Vorschlägen neuer Verfahren der Herstellung von Aluminium hat es auch in dem verflossenen Jahre nicht gefehlt.

Aschermanns Verfahren, für die Gewinnung von Aluminium praktisch unbrauchbar, werden wir unter Chrom, für welches es sich jedenfalls besser eignet, besprechen.

Blackmore befürwortet in einem Vortrage vor dem New-Yorker Bezirksvereine der englischen Society of Chemical Industry im Februar wieder die Elektrolyse von Aluminiumsulfiden, welche er dadurch rein erhalten will, dass er Aluminiumoxyd in einem Bade aus geschmolzenen Alkalisulfiden und Alkalifluoriden löst und in diesem Zustande mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Diese Behauptungen beweisen nur, dass entweder ihr Autor niemals versucht hat eine Schmelze aus reinen Alkalisulfiden und Fluoriden herzustellen, oder sein Auditorium für zu unerfahren gehalten hat, die handgreiflichen Schwächen seines Vorschlages zu erkennen. Zum Ueberflusse weist er auch noch auf die Möglichkeit hin, sein „reines" Aluminiumsulfid durch Eisen zu zerlegen.

Auf die unmöglichen Leistungen von Collins und Stevens im U. S. A. P. Nr. 577186 brauchen wir nicht einzugehen.

Was Gooch vermag, haben wir schon früher zu kennzeichnen Gelegenheit gehabt. Sein neuestes Patent Nr. 578633 steht den früheren Erfindungen nicht nach.

Ein Prozess der Cowles Company gegen Ch. S. Bradley, welcher in der letzten Instanz (United States Circuit Court of Appeals)

zu Gunsten der ersteren Gesellschaft entschieden wurde, hat einen recht interessanten Beitrag zur Geschichte des Aluminiums zu Tage gefördert.

Der Prozess selbst drehte sich um folgende Punkte: Drei im Jahre 1883 von Bradley angemeldete, aber erst in den Jahren 1891 und 1892 ertheilte Patente waren laut Kontrakt von dem Erfinder auf die Cowles Company übertragen. Trotzdem verkaufte der Erfinder Lizenzen derselben Patente an andere, was die Cowles Company natürlich nicht dulden durfte. Sie ging auch aus dem gegen Bradley angestrengten Prozesse in allen Instanzen siegreich hervor.

Das grösste Interesse in diesem Prozesse bildet für uns die Existenz der Patente selbst, um deren Eigenthums- und Konzessionirungsrechte man sich gestritten. Es sind dies die Nummern 464933, ertheilt am 8. Dezember 1891; 468148, ertheilt am 2. Februar 1892, und Nr. 473866, ertheilt am 12. April 1892. Die Anmeldungen wurden schon im Jahre 1883 eingereicht. Aus dem wichtigsten dieser Patente geben wir nach dem Engineering and Mining Journal folgenden Auszug wieder: „Bisher (also vor 1883) hat man zur Ausführung dieses Verfahrens (Elektrolyse geschmolzener Aluminiumsalze) aus feuerbeständigem Materiale hergestellte Tiegel oder andere Gefässe in eine zur Erzielung der Schmelztemperatur des Erzes genügend heisse Feuerung eingesetzt. Aber bei dieser Arbeitsweise stiess man auf die grössten Schwierigkeiten, die Zerstörung der Schmelzgefässe zu verhindern. Denn wie im Falle der Verwendung von Kryolith sowohl dieser, wie auch das während der Elektrolyse auftretende Fluor die Tiegelsubstanzen stark angreifen und somit schnell zerstören, so zeigten sich fast alle anderen Aluminiumverbindungen ebenfalls als Flussmittel für die Tiegelbaumaterialien, ganz abgesehen davon; dass die von aussen angewandte Hitze auch mechanisch auf die Tiegelwände einwirkte, indem sie ein Springen derselben oder andere Zerstörungen bewirkte.

Der Hauptgegenstand der vorliegenden Erfindung besteht daher in der Beseitigung der äusseren Wärmezufuhr zum Zwecke des Schmelzens der Erze. Um dies zu erreichen, soll ein Strom von grösserer Stärke oder Intensität angewendet werden, als zur Elektrolyse allein nöthig wäre, und damit wird das Erz durch diejenige Wärme in geschmolzenem Zustande erhalten, welche beim Durchgange des Stromes durch die geschmolzene Masse gebildet wird. Der elektrische Strom hat also hier zwei verschiedene Aufgaben zu erfüllen. Eine derselben besteht in der Aufrechterhaltung der Schmelztemperatur des Erzes dadurch, dass ein Theil der elektrischen Energie

durch den Widerstand der geschmolzenen Masse in Wärme umgesetzt wird, und zwar gerade an der Stelle, wo die Wärme zum Schmelzen nöthig ist. Die andre Aufgabe besteht in der gewünschten elektrolytischen Scheidung.

Ein andres Merkmal der Erfindung besteht in der Beseitigung der üblichen Tiegel als Schmelzgefässe, indem letztere aus Haufen des zu reduzirenden Erzes selbst gebildet werden. Da dieses durch die Wirkung der Schmelze so wenig wie durch die in Freiheit gesetzten Gase zerstört wird, so lässt sich ein ununterbrochener Betrieb einrichten, wenn man nur in dem Maasse, wie die Reduktion vor sich geht, entweder von aussen oder von den Seitenwänden des Haufens aus frisches Erz aufgiebt.

Zur Ausführung der Arbeit wird nun ein Haufen mehr oder weniger grob pulverisirten Erzes auf einen geeigneten Herd aufgeschichtet und zur Aufnahme der Schmelze entsprechend ausgehöhlt. Zum ersten Einschmelzen des Erzes werden zwei mit den Polen einer Dynamo- oder andren geeigneten Stromquelle verbundene Pole zuerst bis zur Berührung ihrer Enden einander genähert und dann zur Bildung eines Lichtbogens hinreichend weit wieder von einander entfernt. Wirft man nun das Erz in den Schmelzraum ein, so wird es sich durch die Hitze des elektrischen Lichtbogens bald verflüssigen und dann einen leitfähigen Elektrolyten bilden. Natürlich wird der Lichtbogen sofort verschwinden, sobald zwischen den Elektroden eine leitende Flüssigkeit, das geschmolzene Erz, sich befindet, da der Strom nun durch die Schmelze geleitet wird, in welcher, wie in den Glühlampen Wärme erzeugt wird. Der Lichtbogen findet also nur zu Beginn des Prozesses zum Einschmelzen Verwendung, während die Aufrechterhaltung der Schmelzwärme des Erzes durch sogenannte „Incandescenz“ erreicht wird. So lange das Erz in geschmolzenem Zustande erhalten wird, schlägt sich das Aluminium an der Kathode nieder; an der Anode wird Fluor frei. Sobald der Betrieb richtig eingeleitet ist, müssen die Elektroden weiter von einander entfernt werden, damit das sich ausscheidende Metall keine Kurzschlüsse herbeiführt, und auch nicht durch Fluor angegriffen wird.

Die Figuren 170 und 171 stellen zwei Formen der Schmelzvorrichtung dar. In Fig. 170 bezeichnet *2* den auf eine Kohlenplatte *7* aufgeschichteten Erzhaufen, *5* eine mit *7* und den Elektroden *4* und *4'* verbundene Stromquelle, *3* den Elektrolyten, aus welchem die Elektrode *4'* nach Einleitung des Betriebes herausgezogen werden kann, da sie nur zur Erzeugung des anfänglich zum Einschmelzen nöthigen Lichtbogens dient. Fig. 171 zeigt denselben

Ofen ohne die Elektrode *4'* und ihre Zuleitung. Der zuerst erforderliche Lichtbogen wird in diesem Falle zwischen *4* und *7* gebildet.

Die Zeitschrift für Elektrochemie, Band III, Seite 454 giebt die Patentansprüche wörtlich wieder. Auf die amerikanische Aluminiumfabrikation werden diese Patente nicht ohne Einfluss sein.

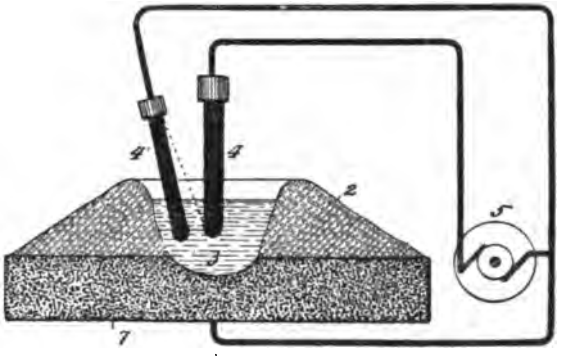


Fig. 170.

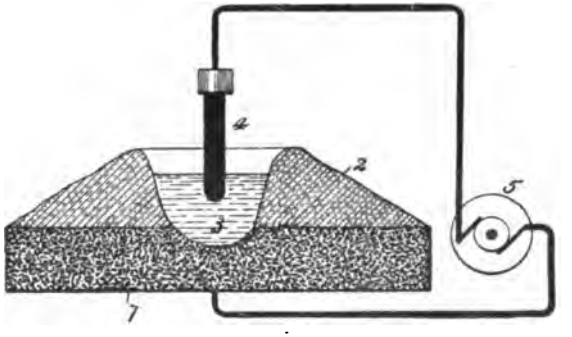


Fig. 171.

Zur Reinigung von Aluminium will Placet (Engl. P. Nr. 28727 von 1896) in das geschmolzene Rohmaterial Oxydationsmittel, wie Chromsäure, Bichromate, Permanganate u. dgl. einrühren. Die Angaben von Placet sind nach dem, was er uns in seinen Patenten zur Chromgewinnung zu glauben zumuthete, mit einiger Vorsicht aufzunehmen. Es ist ganz undenkbar, dass Aluminium diesen Raffinationsmitteln gegenüber rein bleiben sollte.

Von Zeit zu Zeit cirkuliren Kostenberechnungen für die Aluminiumproduktion in den technischen Zeitschriften, welche bisher

allerdings immer durch die thatsächlichen Marktpreise dementirt worden sind. So berechnete Becker vor kurzem die Selbstkosten des Aluminiums zu 2,35 M. per kg. Als aber seine Angaben in die Oeffentlichkeit gelangten, stand der Verkaufspreis in den bedeutenderen Werken schon auf 2,25 M.

Die Produktion des Aluminiums belief sich am Ende des Jahres 1896 auf folgende Mengen:

	P. S.	kg täglich
Alum.-Ind.-A.-G., Neuhausen . . .	4000	2250
Pittsb. Red. Co., Kensington	1600	900
„ „ „ Niagara Falls . . .	1600	1100
Soc. El. Met. Franc., Lapraz	2500	1350
Soc. Ind. de l'Al., St. Michel	2000	1125
Täglich mit	11700 P. S.	6725 kg
Jährlich mit	11700 P. S.	2000 tons

Seither sind nun mehrere Neuanlagen in Bau, zum Theil sogar schon in Betrieb genommen, so dass im Laufe des Jahres 1898 noch folgende Posten hinzuzurechnen wären:

	P. S.	kg täglich
Al. Ind. A.-G. Rheinfelden	6000	3600
Pittsburgh Red. Co., Niagara	5500	3150
Soc. Ind. de l'Al., St. Michel	2000	1125
Brit. Al. Co., Foyers	3000	1800
do. Sarpsfos, Norw. . . .	5000	2925
Täglich mit	21000 P. S.	12600 kg
Jährlich mit	21000 P. S.	3780 tons

Mit der obigen Produktion wäre man dann zu einer Gesammtleistung von rund 6000 Tonnen Aluminium jährlich unter einem Aufwande von rund 33000 P. S. gerüstet.

Die unter den zuletzt genannten Firmen aufgeführte British Aluminium Company hat ihre Werke inzwischen in Betrieb gesetzt, und auch schon recht günstige geschäftliche Abschlüsse erzielt. Durch gerichtliche Entscheidungen und gütliche Vereinbarungen hat diese Gesellschaft, über deren Anlagen wir eingehend im vorigen Bande dieses Jahrbuches berichtet haben, jetzt thatsächlich das Fabrikationsmonopol in Grossbritannien, einem bisher allerdings nicht sehr grossen Absatzgebiete.

Ueber die Verwendung des Aluminiums hat Hunt vor dem Franklin-Institute (s. Fr. Inst.-Journal, 1897) einen Vortrag gehalten, welcher viele sehr beachtenswerthe Angaben enthält. Die Hoffnung, welcher Redner damals Ausdruck gab, dass man das Metall bald zu einem Preise verkaufen könne, der es dem Volumen nach billiger als Messing mache, ist bereits in Erfüllung gegangen. Heute

kann man das Kilo Aluminium schon zu 2,25 M. kaufen. — Ein ziemlich vollständiger Auszug aus diesem Vortrage erschien auch in der Zeitschrift für Elektrochemie, Bd. IV, S. 322.

Erzmetalle.

Kupfer.

a) Neuerungen bei der Kupfergewinnung.

Für die Fällung dichten Kupfers halten Förster und Seidel auf Grund ihrer Versuche über die Kupfersulfatelektrolyse (Zeitschr. f. anorg. Chemie, Bd. XXIV, 1897) bei den auch in der Praxis jetzt allgemeiner üblichen Stromdichten von 100 Ampère per qm und darüber die Aufrechterhaltung einer Temperatur von 50° für rathsam, indem sie zugleich den schädlichen Einfluss höherer Erwärmung der Elektrolyte nachweisen.

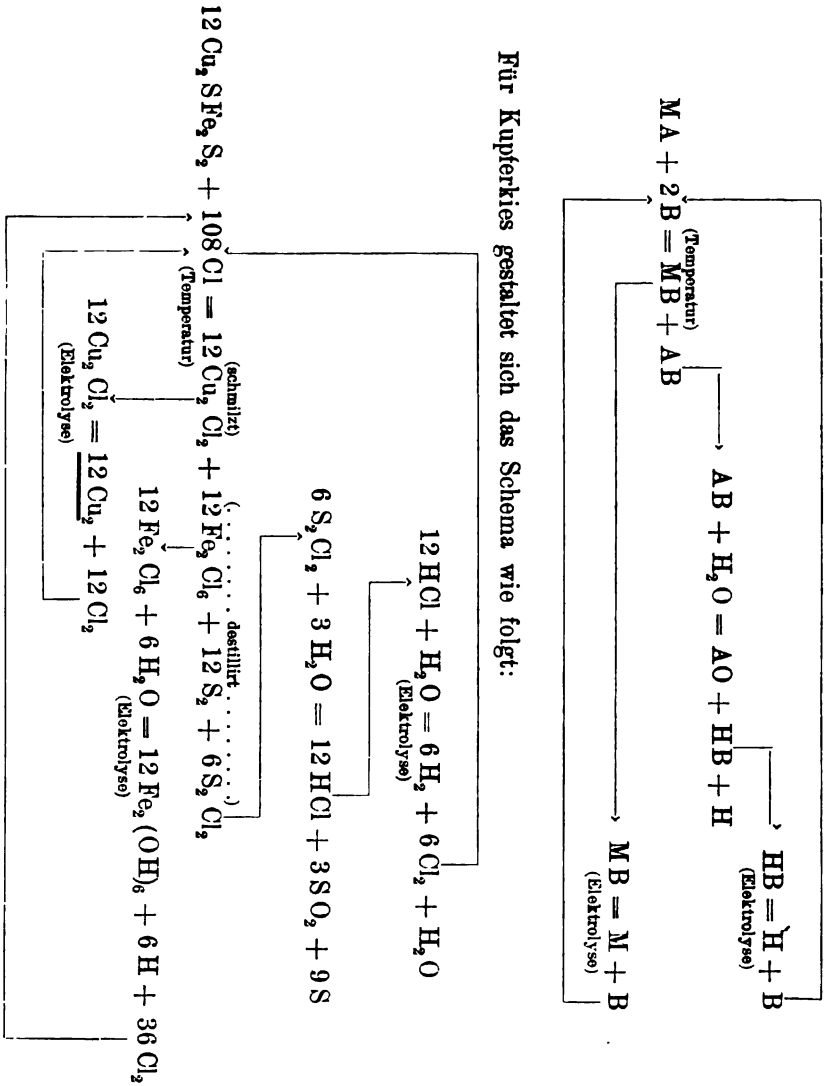
Fletcher, welcher mit rotirenden Hohlcylindern als Kathoden arbeitet, will die letzteren entweder durch Dampf oder durch elektrisch erhitzte Widerstandsdrähte, die er im Innern der Trommeln oder auf dem Mantel derselben unterbringt, erhitzen, und so durch Rotation und Wärme ein dichteres Kupfer erzielen (U. S. A. P. Nr. 586171.

Noad und Agate (Engl. Pat. Nr. 8873 von 1897) laugen Kupfererze mit Ferrichloridlösungen aus, um dann die erhaltene Kupferlösung in den Kathodenzellen eines nach Art der galvanischen Elemente gebauten Apparates zu fällen, in welchem Zink oder andere geeignete (!) Metalle als Anoden in besonderen Zellen untergebracht sind.

Sinding-Larsen (D. R. P. Nr. 91002 vom 29. Februar 1896) hat durch eine Reihe von Versuchen festgestellt, dass, wenn in einer Retorte Chlorgas unter Ausschluss der Luft über erhitzten Kupferkies ($Cu_2SFe_2S_3$) geleitet wird, man durch Regulirung der Temperatur die Bildung von reinem Kupferchlorid in der Retorte erreichen kann, während Eisenchlorid zusammen mit Schwefelverbindungen und sublimirendem Schwefel entweichen. Diese Thatsache kann für eine rationelle Behandlung solcher und ähnlicher Erze bezw. Rohmaterialien von Bedeutung werden, wenn es dem Erfinder gelingt, die gewiss nicht einfache Apparatfrage zu lösen.

Bei der Elektrolyse von Kupferchlorid wird Chlor frei, und wenn das abdestillirende Eisenchlorid und die übrigen Chlorverbindungen in eine Vorlage geleitet werden, kann aus den so erhaltenen Flüssigkeiten das Chlor wieder gewonnen werden, derart, dass ein vollständiges Kreisverfahren unter Anwendung eines Minimums von Wärmezufuhr durchgeführt wird.

Der Verlauf des Verfahrens lässt sich durch folgendes allgemeine Schema veranschaulichen, in welchem *M* ein Metall, *A* ein Element der Sauerstoffgruppe oder Silicium, *B* ein Halogen bedeutet:



b) Aufarbeiten der Nebenprodukte.

Ueber die Verarbeitung unrein gewordener Elektrolyte enthält ein Bericht von T. Ulke (Zeitschrift für Elektrochemie, Bd. III) beachtenswerthe Angaben, von denen wir die folgenden hervorheben:

Die folgende Methode der Elektrolytenverarbeitung wird mit Vortheil in der grossen Kupferhütte zu Baltimore benutzt. Sie besteht darin, dass man periodisch einen berechneten Theil — etwa $^1/_5$ — der Hauptlösung abzieht, um ihn auf Kupfervitriol zu verarbeiten, während man inzwischen diesen Theil durch eine frische reine Lösung ersetzt, um den Prozentgehalt der Hauptlösung an Verunreinigungen unter gewissen Grenzen zu halten. Die Zusammensetzung der Lösung, Stromstärke und übrigen Raffinirungsfaktoren sucht man möglichst konstant zu halten, um gleichmässig zusammengesetztes Kupfer zu gewinnen und um einen guten Marktpreis dafür zu erzielen. Der erhaltene Kupfervitriol wird mit Profit an die Western Union Telegraph Company verkauft und die Mutterlauge behandelt man schliesslich mit Eisenabfällen, um daraus die letzten Reste des Kupfers (2—3 %) zu fällen.

Ein ähnliches Verfahren ist auf der Balbach-Hütte zu Newark im Betriebe. Dort geschieht die Reinigung in der Weise, dass man periodisch einen Theil der Laugen abzieht, daraus die Sulfate des Kupfers, Eisens und Nickels krystallisirt, worauf Abkochen der Mutterlauge folgt, um dabei arsenige Säure und Schwefelsäure zu gewinnen. Sollte der Elektrolyt antimonreich sein, so setzt sich, nach Tuhm, ein Theil desselben als ein grauer Niederschlag von Antimon oder antimoniger Säure in den Abführungströgen ab.

Methoden, die auf der direkten Gewinnung von Kupfer aus den unreinen Elektrolyten durch „Cementation“ oder Fällung mit Eisen beruhten, ergaben keine guten Erfolge, hauptsächlich weil zu viel schlecht verkäuflicher Eisenvitriol dabei erhalten wurde.

Die Gewinnung des Kupfervitriols aus der unreinen Lauge geschieht zu Perth Amboy auf folgende Weise: Die Lösung wird zuerst in mit Blei ausgekleidete Bottiche gebracht und mit Kupferabfällen in der Gegenwart von Luft und Dampf gekocht, um die freie Säure abzustumpfen und den Kupfergehalt der Lösung zu steigern. Man pumpt dann die Lösung nach den Krystallisationsgefässen und erhält dort Kupfervitriol, in dem man dieses Salz sich auf eingehängten Bleibändern auskrystallisiren lässt.

Die abgehobene Mutterlauge enthält nun fast das ganze Arsen und Antimon, das sich ursprünglich in der Lösung befand, neben einigen Prozenten Kupfer. Dieses Kupfer fällt man aus der Mutterlauge vermittelst Eisenplatten. Das Eisen schlägt zuerst das Kupfer nieder und dann das Arsen, so dass ein schwarzer Niederschlag zuletzt erhalten wird, der bis 60 % Arsen enthält. Das durch Eisen gefällte Produkt kann man entweder auf unreines Kupfer verarbeiten,

oder zur Herstellung von Arsenverbindungen, wie Scheele's Grün, pariser Grün und arseniger Säuren benutzen.

In der Chicagoer Kupferraffinerie konzentrirt man die bei der Hauptvitriolgewinnung erhaltene Mutterlauge durch Abdampfen, bis ein Krystallgemisch von Kupfervitriol und arseniger Säure auskrystallisirt; dann löst man dieses Gemisch in gerade genügendem Wasser, um das schwefelsaure Kupfer, aber nicht die arsenige Säure zu lösen, benutzt die so erhaltene Kupfervitriollauge weiter und verarbeitet die Endlauge auf Schwefelsäure.

Betrachten wir nun die eigentlichen Reinigungsverfahren, das heisst die Methoden, welche auf der direkten Wegschaffung des Arsens, Antimons oder Eisens, oder von mehreren dieser Elemente zugleich aus dem Elektrolyten beruhen. Mindestens fünf Verfahren sind bekannt, wovon die ersten drei: 1. Kochen der Lauge mit Metazinnsäure, 2. Filtration der Lösung durch eine Schicht von Kupferoxydul, und 3. Oxydation derselben mit eingeblasener Luft, sowie Kombinationen dieser Methoden, keine besonders guten Erfolge ergaben.

Das Legiren des Anodenkupfers mit Zinn, in dem Verhältniss von 25 Pfund Zinn auf 10 Tonnen Kupfer, sollte die Reinigung der Lösung dadurch bewirken, dass das Zinn arsensaures Kupfer zu arsenigsaurem reduzirt und mit letzterem eine unlösliche Verbindung eingeht und die Fällung des Arsens auf den Kathoden so verhindere. Betriebsresultate in der Chicago-Hütte erwiesen aber, dass dieses Verfahren, obwohl es die Kathoden glatter und geschmeidiger macht, nur lohnenswerth ist in dem Falle, dass die Lösung sehr viel Arsen enthält.

Man glaubt, dass der Reinigungsprozess zu Anaconda darin besteht, dass die unreine Lauge wiederholte Male durch eine Schicht von oxydirtem Kupfer geführt wird, wobei Antimon und Wismuth theilweise gefällt werden, und in der Oxydation der jetzt fast neutralen und mit Kupfer gesättigten Lösung vermittelst Luft, welche die theilweise Fällung des Eisens etc. bewirken soll. Leider fehlen uns genaue Angaben über dies Verfahren.

Einer der besten Prozesse der Laugenreinigung besteht in der Behandlung der Lauge in besondern Elektrolysirzellen, worin die Verunreinigungen (Arsen und Antimon hauptsächlich) auf Kupferkathoden gegenüber Bleianoden ausgefällt werden, mittels eines Stromes, der nicht stark genug ist, aus der Lösung Eisen niederzuschlagen, aber der das Kupfer, Arsen und Antimon abscheidet. Wo Wasserkräfte zur Verfügung stehen, wie zu Great Falls, Montana,

ist der Kostenpunkt des Stromes nicht hoch, und kann man mit Vortheil sogar Ströme von 300 Ampère Durchschnittsstärke per qm zur Fällung des Kupfers, selbst im gewöhnlichen Betriebe mit Kupferanoden, verwenden. Die so von Arsen und Antimon befreite schwefelsäurereiche Lösung wird nun auf die Normalzusammensetzung durch Zusätze von Wasser und Vitriol geführt und als gewöhnlicher Elektrolyt weiter benutzt, bis die Lösung endlich sich so mit Eisensalzen sättigt, dass es am zweckmässigsten erscheint, die Eisensalze abzuscheiden oder die Lösung zur Verarbeitung auf Kupfervitriol abzuliefern. Der obige Prozess begreift, wie gesagt, zuerst die Fällung der Hauptverunreinigungen. Diese Fällung unternimmt man in gedeckten, mit Blei ausgefütterten Elektrolysirzellen, von denen 12 (drei Gruppen von je vier Zellen) auf etwa 280 Raffinirungsbäder vorhanden sind. Die Kathoden sind etwa $^1/_{10}$ Zoll dick, 3 Fuss hoch und 2 Fuss breit, während die Anoden Bleiplatten von derselben Grösse sind, die man an die kupfernen Tragstangen anschweisst. Die gefällten Metalle bleiben theilweise auf den Kathoden hängen, theilweise fallen sie zu Boden. Die Zellen werden jeden zweiten Monat vom angesammelten Metallschlamm gereinigt.

Der letztere enthält 40—60 % Kupfer und wird in einer Konverterbirne oder in einem Raffinirungsofen aufgearbeitet. Wenn die Kathoden sehr dick mit Verunreinigungen bedeckt sind oder sich sonst untauglich zeigen, werden sie eingeschmolzen und auf „cake copper“ oder andere Kupfersorten verarbeitet, in welchen ein Arsen- oder Antimongehalt unschädlich, ja sogar von direktem Vortheil ist, indem er die Verflüssigung gewisser Legirungen erleichtert. Die oben gereinigte und auf die normale Zusammensetzung gebrachte Lösung wird nun in die Raffinirungszellen geführt und weiter benutzt, bis die Eisensalze in der Lauge sich so stark ansammeln, dass die Kathoden rauh werden oder sich schwärzen. Nur in diesem Falle verarbeitet man die Lösung auf Kupfervitriol und hält so die Produktion desselben herunter, — ein Vortheil, da Kupfervitriol, mindestens im Westen der Vereinigten Staaten, oft schlecht verkäuflich ist.

Die Betrachtung aller der beschriebenen Verfahren führt zu dem Schlusse, dass man bei der elektrolytischen Raffination des Kupfers noch nicht die Kupfervitriolfabrikation und die dazu nöthigen grossen und oft lästigen Anlagen ganz umgehen kann. Höchstens kann man durch die Einführung der obigen Verfahren die Grösse der nöthigen Krystallisationsanlagen vermindern, und dadurch die Gesammtkosten der elektrolytischen Kupferraffinirung bedeutend herabbringen.

E. Hasse und das deutsche Patentamt betrachten es als eine Erfindung, wenn man zum Zwecke der Gewinnung des Silbers aus silberhaltigen Anodenschlämmen (D. R. P. Nr. 91899 vom 23. Juni 1897) solche Schlämme nach dem für die Verarbeitung silberhaltigen Kupfersteines bekannten Ziervogelprozesse zu Gute macht.

Die bei der elektrolytischen Metallraffination, insbesondere bei derjenigen von Kupfer und Zink, fallenden silberhaltigen Anodenschlämme sind, wenn als Elektrolyt schwefelsaure Laugen Verwendung finden, so wie sie aus den Bädern kommen, mit Schwefelsäure bezw. schwefelsauren Salzen behaftet. Erhitzt man solche Schlämme nur kurze Zeit bis zur Rothgluth, so geht die Schwefelsäure an das Silber und bildet mit demselben wasserlösliches Silbersulfat. Reicht die vorhandene Schwefelsäure zur Sulfatisirung des vorhandenen Silbers nicht aus, so ist es ein leichtes, diese als freie Säure oder am besten in Form von solchen Metallsulfaten, welche billig sind und die übrigen Zwecke des Prozesses nicht stören, hinzuzufügen. Aus der geglühten Masse laugt man das Silbersulfat mit Wasser oder sonstwie aus und kann das Silber sodann mit irgend einem zweckmässigen Fällungsmittel, wie Kupfer, Zink, Eisen, in reinster Form ausfällen und es darauf in bekannter Weise zum Einschmelzen bringen.

Je bekannter die Reaktion, desto leichter augenscheinlich die Erlangung eines deutschen Patentes in Klasse 40.

Herr Hütteninspektor Hasse erhob gegen die vorstehende schon in der Zeitschrift für Elektrochemie zum Ausdruck gebrachte Beurtheilung seines Verfahrens folgenden Einwand: „In dem Rohmaterial zum Ziervogelprozesse ist das zu sulfatisirende Silber bekanntlich als Schwefelsilber enthalten (vergl. u. a. Stötzel, Metallurgie I, S. 1108 und S. 1291; Schnabel, Metallhüttenkunde I, S. 765; Borchers, Elektrometallurgie, 2. Aufl., S. 220), während die Anodenschlämme — ausser in dem zur Zeit kaum in Betracht kommenden Falle, dass Kupferstein-anoden elektrolysirt werden — dasselbe nicht in dieser Form führen.

Bei der Beurtheilung von Prozessen ist es nicht gleichgültig, ob man zur Erzeugung einer bestimmten Substanz von verschiedenen Rohmaterialien ausgeht.“

Dieser Selbstkritik des Herrn Erfinders brauchen wir allerdings nichts mehr hinzuzufügen.

c) Geschichtliches.

Sehr interessante Beiträge zur Geschichte der elektrochemischen Kupferraffination giebt Ulke in einem Berichte über die Fortschritte

der Elektrometallurgie des Kupfers in den Vereinigten Staaten von Nordamerika an die Zeitschrift für Elektrochemie, Bd. III, 425. Aehnliche genaue Nachrichten über die Arbeitsverhältnisse anderer Länder fehlen uns leider.

Silber und Gold.

a) Amalgamatoren.

Ausser den Konstruktionen von Motz haben wir unter den Veröffentlichungen dieses Jahres keine Apparate, welche wir als Verbesserungen älteren Vorschlägen gegenüber bezeichnen können. Der eine der Motzschen Apparate, ein Trommelamalgamator, U. S. A. P. Nr. 582077, ist ausführlich in der Zeitschrift für Elektrochemie, Bd. IV, S. 259 beschrieben. Der andere Amalgamator, U. S. A. P. Nr. 592976 ist als Schlammgerinne ausgebildet, das sich aus einer Anzahl kurzer Zellen zusammensetzt. Die Verbindungskanäle werden aus wellenförmig gebogenen Metallplatten und hölzernen Seitenwänden gebildet. Die untere dieser Metallplatten besteht aus amalgamirtem Kupferblech und bildet die Anode. Wie aus nebenstehender Figur ersichtlich, wird der Schlamm, wenn er von links nach rechts fliesst, sich beim Eintritt in jede Abtheilung in zwei Ströme theilen. Die untere Strömung führt die schwereren Goldtheile mit sich. Letztere werden bald auf den amalgamirten Platten festgehalten werden. Die leichteren Goldtheilchen stauen sich in den oberen Räumen des Gerinnes, bleiben also hier mit den an der Anode entstehenden, die Lösung befördernden Produkten länger in Berührung, und kommen auch beim Weiterfliessen gut mit der Anode in Berührung, so dass sie dann elektrolytisch nach der Kathode übergeführt werden.

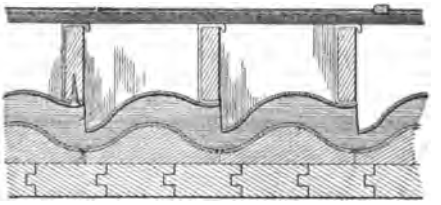


Fig. 172.

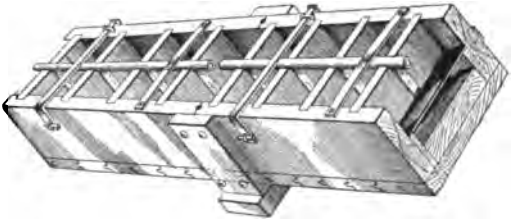


Fig. 173.

Von den in der untenstehenden Patentliste aufgeführten Amalgamatoren sind in den Bänden III und IV der Zeitschrift für Elektro-

chemie beschrieben diejenigen von Austin, Motz, Fischer und Penney, Wright, Oppermann.

b) Gold-Silberscheidung.

Ein neuer Gold- und Silberscheideapparat von Möbius und Nebel besteht aus einem langen Holztroge *A*, durch den über

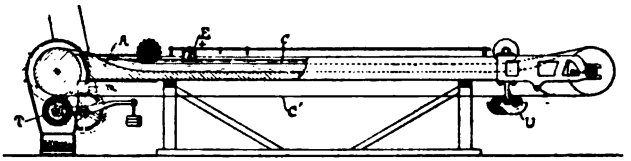


Fig. 174.

passende Walzen eine Silberblechkathode CC^1 als endloses Band gezogen wird. Das während des Betriebes auf dem Bande niedergeschlagene Silber wird bei *T* abgebürstet. Bei *U* wird das Band geölt, damit nicht das Silber zu fest haftet. *E* sind die Anodenzellen.

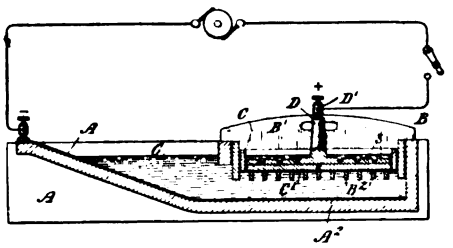


Fig. 175.

Ein Apparat von Balbach (U. S. A. P. Nr. 588 524 und Engl. P. Nr. 19 035 von 1897) ist zwar in erster Linie zur Scheidung von güldischem Silber bestimmt, wird sich aber auch für viele andere Zwecke empfehlen.

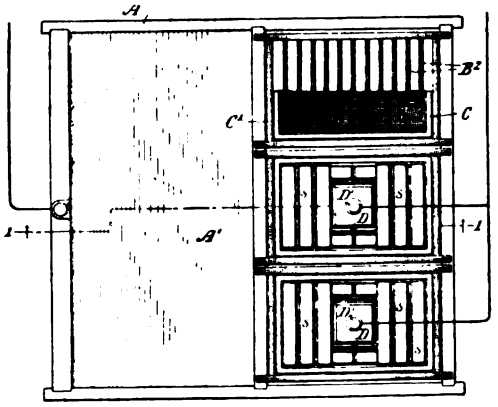


Fig. 176.

Der ältere bis jetzt fast allgemein in Anwendung befindliche Möbius-Apparat erfordert bekanntlich ein Getriebe zum Abstossen der Silberkrystalle. Die neueren Möbius-Apparate haben Vorrichtungen zum mechanischen Austragen des Silberschlammes. Alle diese Mechanismen will Balbach beseitigen.

Flache Elektrolysirgefässe A werden mit demjenigen Metalle ausgekleidet, welches gefällt werden soll. Die Auskleidung A bildet die Kathode. Anodenkästen B, mit Gitterböden B^2 werden in der aus den Fig. 175 und 176 ersichtlichen Weise in die Behälter A eingehängt. In B setzt man nun die mit Filtertuch C^1 bezogenen Rahmen C ein; auf diese Unterlage kommen die zu scheidenden Metallbarren S, quer über dieselben eine zweite Reihe Barren und auf die erste oder zweite Reihe der Kontaktklotz D, welcher aus demselben Metalle bestehen kann. Nach Aufbau des Apparates lässt man den Elektrolyten G einlaufen, und holt nach Bedarf den sich am Boden A abscheidenden Schlamm heraus.

Gewiss besitzt der Balbach'sche Apparat die ihm vom Erfinder nachgerühmten Vorzüge. Es ist aber nicht zu verkennen, dass er auch den Möbius-Apparaten gegenüber, als deren Ersatz er dienen soll, einen nicht zu unterschätzenden Nachtheil aufweist. Die Abstoss- und Austragevorrichtungen der Möbius-Apparate sorgen auch für eine sehr lebhafte Bewegung des Elektrolyten, was bei hohen Stromdichten, wie sie hier erwünscht sind, von grosser Wichtigkeit ist. Balbach's Apparat muss also, wenn nicht stets ein Mann beim Herauskrücken von Metall beschäftigt sein soll, wodurch die Bedienung sehr theuer würde, noch eine besondere Bewegungsvorrichtung für den Elektrolyten erhalten.

c) Lösungsmittel für Gold aus Erzen.

Als Lösungsmittel soll nach Dupree (D. R. P. Nr. 95 444) eine verdünnte wässrige Lösung von Thiosulfat neben einem Ferrisalze dem Cyankalium weit überlegen sein.

Eine Lösung von z. B. 2% Natriumthiosulfat, $^3/_4$% Eisenchlorid und 1 bis 2% Natrium- oder Calciumacetat, auf das Doppelte, Dreifache bis Zehnfache mit Wasser verdünnt, eignet sich zur Extraktion der verschiedenartigsten Golderze.

Für gleiches Volumen und gleiche exponirte Goldfläche löst obige Flüssigkeit innerhalb 6 bis 12 Stunden die 15 bis 20fache Goldmenge als 1 bis 2% Cyankaliumlösung in dem gleichen Zeitraum.

Die technische Ausführung der Goldextraktion mittels dieser Lösungen geschieht genau wie bei der Goldextraktion mittels einer Cyankaliumlösung.

Die Ausscheidung des gelösten Goldes geschieht durch Zink oder Elektrolyse, oder auch durch Natronsalpeter mit Schwefelsäure.

Ein anderes, von Streatfield vorgeschlagenes Lösungsmittel (Engl. P. Nr. 3303 von 1897) für Gold besteht aus einem Gemisch

Salzsäure, oder Bromwasserstoffsäure mit Natriumnitrit; und zwar auf 100 kg Erz etwa 40 kg der 10 bis 20 %igen Säure und 0,25 bis 2,5 kg Nitrit.

d) Fällung von Gold aus Laugen.

Die Erfolge des Siemens'schen Verfahrens der Goldfällung werden immer allgemeiner anerkannt. Nach der im Jahre 1894 errichteten Versuchsanlage auf den Worcester Werken, Transvaal, sind jetzt folgende grössere Betriebe gebaut worden:

	Monatsleistung in Tonnen
Worcester Werke	3000
Metropolitan Mine	5000
May Consolidated Mine	6000
Croesus Mine	6000
Robinson Mine	8000
Gesammtmenge:	32 000

Tonnen Amalgamationsrückstände. Nach den weiteren Vorkehrungen, welche in Transvaal getroffen worden sind, wird angenommen, dass bis Ende 1897 die Monatsleistung der dortigen Werke auf die Verarbeitung von 100 000 Tonnen Amalgamationsrückständen gekommen sein wird.

Während man als Kathoden anfangs Bleiplatten benutzte, macht man jetzt Versuche, Bleischnitzel in Säcken zu verwenden. Die Fällbottiche haben jetzt eine Länge von etwa 9000 mm, eine Breite von 1450 mm und eine Tiefe von 900 mm. Jeder dieser Kästen enthält 100 bis 110 qm Eisenanodenfläche und 110 Kathodensäcke mit je 2 bis 5 kg Bleischnitzeln. Auf vier hintereinander geschaltete Fällgefässe braucht man bei einer Stromstärke von 200 Amp. eine E. M. K. von 10 Volt. Auf jedes Gefäss kommten täglich 50 t Lösung mit Goldgehalten von 1 bis 5 g per Tonne Lösung. Wie man aus diesen Zahlen sieht, ist der elektrische Nutzeffekt ein ausserordentlich geringer, etwa 0,6 %, was bei der grossen Verdünnung allerdings nicht Wunder nehmen darf.

Richards und Röpper stellen Elektroden, welche vorwiegend bei der Gewinnung von Edelmetallen als Kathoden Verwendung finden sollen, dadurch her, dass sie Hobelspäne, Holzwolle und andere organische, beim Nasswerden nicht zusammenfallende Faserstoffe, nachdem man sie durch Graphitiren oder Vermetallisiren leitend gemacht hat, in Beutel einpacken. Zum Graphitiren bringt man die Massen mit Graphitpulver in geschlossene Fässer, die man eine Zeit lang rotiren lässt. Metalle schlägt man dadurch auf den Fasern nieder, dass man sie mit Edelmetalllösungen tränkt, dem Lichte,

mässiger Wärme oder der Einwirkung von Fällungsmitteln aussetzt. Hat sich während der Elektrolyse das zu gewinnende Metall in hinreichenden Mengen auf der bis in das Innerste der Beutel dem Elektrolyten leicht zugänglichen Faser niedergeschlagen, so verbrennt man das Ganze, und findet das gewünschte Metall als Rückstand unter der vielleicht geschmolzenen Asche vor.

In einer Reihe von Artikeln in Bd. 13 und 14 des Électricien erörtert Andreoli die verschiedenen elektrolytischen Goldgewinnungsverfahren, um schliesslich auf sein eignes Verfahren zurückzukommen, von welchem die Redaktion der genannten Zeitschrift dann noch die Mittheilung hinzufügt, dass es von der Generaldirektion der Rand Central Ore Reduction Company angekauft worden sei. Es ist uns trotzdem nicht möglich, die Vorzüge dieses Verfahrens vor dem Siemens'schen anzuerkennen, und wir möchten fast bezweifeln, dass der Ankauf in der Absicht geschehen ist, diese Arbeitsweise in die Transvaaler Werke einzuführen. Man kauft auch unter Umständen ein Patent an, um Konkurrenz und Streit zu vermeiden. Nach der englischen Patentschrift Nr. 23459 von 1895 sind die Grundzüge dieses Verfahrens folgende:

In den einzelnen Zellen eines grösseren Fällbottichs werden wenige Elektroden angeordnet. Die Anoden bestehen aus Bleisuperoxyd, die Kathoden aus Eisen oder anderen Metallen, welche gegen geschmolzenes Blei widerstandsfähig sind. Während der Elektrolyse lässt man die Cyanidlösung durch die schmalen Zellen zwischen den in geringer Entfernung von einander aufgestellten Elektroden hindurchfliessen. Hat sich genug Gold auf den Eisenkathoden abgeschieden, so werden dieselben aus dem Bade gehoben, um (doch wohl nach dem Trocknen? Ref.) in geschmolzenes Blei eingetaucht zu werden. Dieses löst das Gold ab; die Eisenbleche können dann nach erfolgtem Abreiben sofort wieder in die Fällbottiche eingehängt werden.

Bei dem immer tiefer sinkenden Preise für Aluminium wird vielleicht auch der Vorschlag von Cowper-Coles, Aluminiumkathoden zu verwenden, annehmbar werden. Das Aluminium soll den Vorzug haben, dass sich das Gold leicht von der Oberfläche abstreifen lässt. Wenn es während des Betriebes nicht ebenso leicht von den Blechen abrutscht, so wäre dieser Vorschlag gewiss zu beachten.

Ein Patent von James (Engl. P. Nr. 1535 von 1897) beansprucht Folgendes als Erfindung: Bei der Fällung von Gold aus Cyanidlösungen die Verwendung von Bleikathoden neben Bleianoden, und die Verwendung von Aluminiumkathoden neben Bleianoden.

Webb vereinigt eine Anzahl in Zellen eines langen Troges nebeneinander angeordnete Filter von Kohle und Zinkspänen zu einer Volta'schen Säule, welche von der zu fällenden Goldlösung durchflossen wird.

Ueber die Löslichkeit von Gold in Kalium-Zink-Cyaniden enthält das Engineering & Mining Journal, Bd. 64, S. 396, 426 und 460 von Sharwood eine Reihe von Mittheilungen, welche den Anhängern der Zinkfällung zur Einsicht empfohlen werden können.

Zink.

Unter den neueren, meist patentirten Vorschlägen ist leider nur wenig Brauchbares. Das wirklich Gute hält man in Fabriken, in denen einige Erfolge erzielt worden sind, begreiflicherweise lieber geheim, als es dem stets unmassgeblichen Urtheile der verschiedenen Patentämter anzuvertrauen.

a) Zink aus Erzen.

Nach einem in England auf den Namen Dieffenbach (Nr. 25804 von 1896) und in Deutschland auf den Namon Frank (Nr. 95720) ertheiltem Patente soll die elektrolytische Ausscheidung von Zink aus alkalischen Lösungen mit der gleichzeitigen Gewinnung von Pottasche oder Soda aus Alkalisulfatlaugen verbunden werden.

Bekanntlich kann man bei der Elektrolyse von Alkalisalzlösungen den Gehalt der im Kathodenraume entstehenden Lösung an freiem Alkalihydrat nicht wesentlich über 10 bis 12 % bringen, da von diesem Zeitpunkte ab der Strom fast keine nutzbringende Arbeit in Bezug auf die Bildung neuer Alkalihydratmengen mehr leistet. Elektrolysirt man nun eine im Kathodenraume *C* (Fig. 177) sich befindende stark alkalische Zinklösung mit einer in dem Anodenraume befindlichen Alkalisulfatlösung bei Benutzung eines einfachen Diaphragmas, so wird sich der Alkaligehalt in beiden Räumen nur wenig ändern.

Die Verhältnisse ändern sich aber sehr wesentlich, wenn man die Anoden- und Kathodenzellen durch ein Doppeldiaphragma *DD* trennt und den zwischen den Diaphragmen abgegrenzten Mittelraum, wie den Anodenraum mit einer Alkalisulfatlösung beschickt.

Nun wird zwar wie bisher, in dem Kathodenraume während der Zinkfällung der Alkaligehalt ziemlich konstant bleiben, so dass man diese Lösung durch Zufuhr von Zinkoxyd für die Elektrolyse stets wieder anreichern kann, aber in dem mittleren Raume sammelt sich freies Alkalihydrat an, während in dem Anodenraume freie Schwefelsäure entsteht. Letztere muss natürlich von Zeit zu

Zeit neutralisirt werden. In dem Mittelraume lässt man den Alkaligehalt bis auf etwa 4 % sich anreichern. Zieht man dann die Lauge ab, so krystallisirt beim Erkalten derselben (während der Elektrolyse wurde sie auf 35 bis 40° gehalten) so viel Glaubersalz aus, dass der Alkaligehalt der Mutterlauge schon auf etwa 8 % angereichert wird. Durch weitere Konzentration und Krystallisationsprozesse gewinnt man dann ohne Zweifel das Alkali.

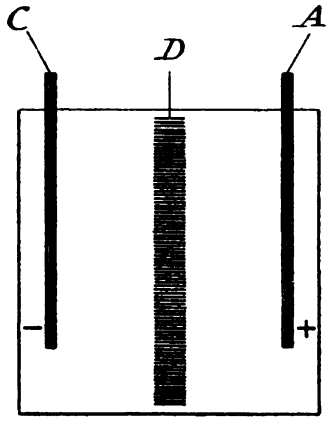


Fig. 177.

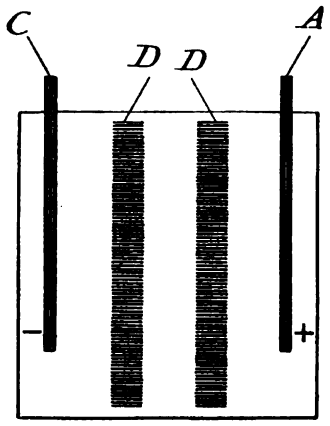


Fig. 178.

In dem Mittelraume soll man auch Alkalichloridlösungen in gleicher Weise verarbeiten können.

Ketchum röstet sulfidische Erze todt, laugt die geringen Mengen der dabei entstehenden Sulfate mit Wasser aus (was ihm bei der Gegenwart grosser Mengen von Oxyden wohl schwer gelingen wird! — Ref.), laugt dann mit Hülfe von Aetzalkalilösungen bei 99° C. das Zink- und Bleioxyd aus, elektrolysirt die Lauge zuerst bei einer Temperatur von 93° und einer E. M. K. von 1,8 Volt, um das Blei zu fällen, dann bei einer E. M. K. von 2,1 Volt, um das Zink zu fällen, und schickt endlich die so von Metallen befreite Lauge wieder in den Betrieb zurück. In seinen Fällgefässen hält er die unlöslichen Anoden in porösen Zellen aus Asbest (!) in einer Alkalihydratlösung. Engl. P. Nr. 24 121 von 1897.

Ein nach Art der Filterpressen aus hölzernen Rahmen zusammengefügter Apparat von Hurter und der United Alkali Company (Engl. P. Nr. 28 764 von 1896) enthält als Kathoden vertikal angeordnete eiserne Röhren, welche unten auf Zapfen gelagert sind und oben durch einen Bewegungsmechanismus gedreht, hin- und hergezogen oder in anderer Weise bewegt werden können. Um für den Be-

wegungsmechanismus Platz zu schaffen, sind die Anoden seitlich in ihre Zellen eingeführt. Sobald sich eine hinreichend dicke Schicht Zink auf den Röhren niedergeschlagen hat, werden sie aus dem Bade gehoben, abgespült, schnell getrocknet und in ein Bad aus dem gleichen Metalle eingetaucht, in welchem der Niederschlag abschmilzt.

Fig. 179.

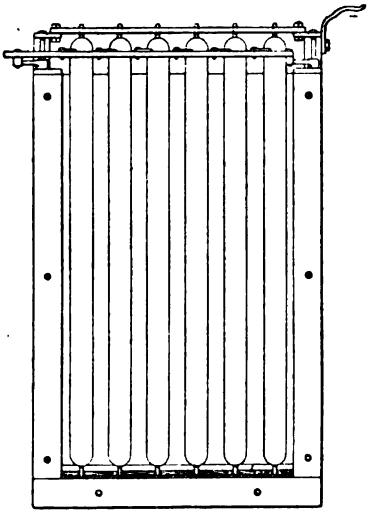


Fig. 180.

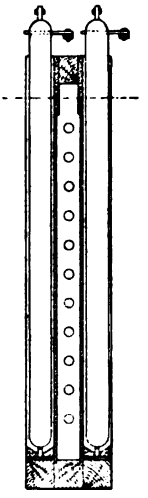
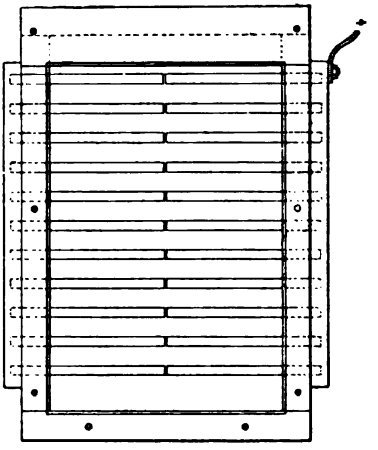


Fig. 181.



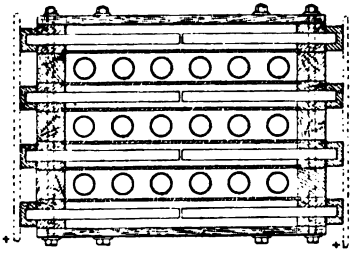


Fig. 182.

Fig. 183.

Siemens & Halske's Verfahren zur Extraktion von Metallen, D. R. P. Nr. 92 023, besteht in einer trocknen Chloration der betreffenden Erze bei gewöhnlicher Temperatur mit darauf folgender Auslaugerei und Elektrolyse, bei welch letzterer das für die Chloration erforderliche Chlor wiedergewonnen wird. Durch zweckentsprechende Wahl der Lösungsmittel kann man während der Laugerei auch eine Trennung der verschiedenen Chlorationsprodukte und damit der in den Erzen enthalten gewesenen Metalle vornehmen.

Soweit Zinkerze in Betracht kommen, ist die nähere Ausführung dieses Verfahrens folgende:

1. Zur Extraktion von Zink aus natürlicher Zinkblende lässt man das Chlor so lange auf das vollkommen trockne Erz einwirken, bis keine weitere Absorption mehr erfolgt. Das gebildete Chlorid wird dann gelöst, indem man das behandelte Erz mit einer mässigen Menge Wasser mischt, um eine Chloridlösung von mässiger Konzentrationzu gewinnen. Man kann die Lösung beschleunigen, indem man das Erz mit Wasser behandelt, welchem Salzsäure oder Kochsalz zugesetzt worden ist. Die gewonnene Lösung wird dann in einer unlösliche Anoden und metallische Kathoden enthaltenden Zelle der Elektrolyse unterworfen, wobei metallisches Zink niedergeschlagen wird, während Chlor frei wird. Man kann dieses Chlor direkt zu den Gefässen leiten, in welchen eine neue Menge des Erzes behandelt wird. Da das so erhaltene Chlor, von einem kleinen Verlust abgesehen, der bei der Chlorirung des Erzes ursprünglich benutzten Menge äquivalent ist, so findet ein Kreisprozess statt, in dem dieselbe Chlormenge kontinuirlich zur Behandlung aufeinander folgender Erzmengen benutzt wird.

Beispiel 2. Wenn das Erz neben Zinkblende Bleiglanz enthält, so wird es ebenso wie im Beispiel 1 behandelt. Zieht man das chlorirte Erz mit Wasser aus, so erhält man das Zink vollständig und etwas Blei; zieht man den Rückstand mit Salzsäure, Kochsalz, Chlorcalcium u. s. w. aus, so erhält man den Rest des Bleies.

Wenn neben Blei Silber vorhanden ist, so geht es nicht mit dem Zink in Lösung, sondern bleibt in dem Rückstande und kann aus demselben nach bekannten Methoden abgeschieden werden.

Höpfner beschäftigt sich jetzt auch mit der Verarbeitung der bekannten Brokenhill-Erze. In seinem englischen Patente Nr. 25573 von 1896 schlägt er vor, reine Zinkerze oder komplexe Sulfide, welche ausser Zink noch Eisen, Blei, Silber oder andere Metalle enthalten, in geeigneten Oefen unter Gewinnung von Schwefelsäure zu Oxyden abzurösten. Für blendische Bleiglanze, wie sie in den Brokenhill-Erzen vorliegen, müsste der Erfinder allerdings erst den „geeigneten Ofen“ zur Nutzbarmachung der Abgase auf Schwefelsäure angeben. Die erhaltene Schwefelsäure wird zur Umsetzung von Chlornatrium oder Chlorkalium in Sulfate benutzt, während er die hierbei frei werdende Salzsäure zur Lösung von Zinkoxyd aus Erzen oder Röstprodukten verwerthet. Die Chloridlösung wird nach bekannten Methoden gereinigt (Höpfner zieht die elektrolytische Reinigung vor) und dann zur Gewinnung von Zink und Chlor

weiter elektrolysirt. Speziell dieser letztere Theil, nach seinen Patenten ausgeführt, soll ein gelöstes Problem sein! Auf diesen Punkt werden wir gleich zurückkommen. Jedenfalls ist mit diesen Vorschlägen wieder einmal eine Erfindung fertig!

Ausser den elektrochemischen Werken in Duisburg sind seit einiger Zeit noch zwei andere Werke mit der elektrolytischen Zinkgewinnung aus ähnlichen Materialien, wie dort beschäftigt, nämlich die chemische Fabrik Fürfurth a. d. Lahn und Brunner, Mond & Co. in Northwhich, England. Nach dem, was über die allerorts geheim gehaltene Arbeitsweise der letztgenannten Werke in die Oeffentlichkeit durchsickert, muss man annehmen, dass hier nach Höpfner gearbeitet wird. Aber wenn wir uns nun fragen, worin besteht denn eigentlich das Höpfner'sche Verfahren, dann stehen wir vor einem Berge von Patentschriften, die uns nach mühsamer Arbeit schliesslich die Frage aufdrängen: Welches mögliche und unmögliche Verfahren beansprucht Höpfner nicht als das seinige? In seinen letzten Patenten klammert er sich hauptsächlich noch an rotirende Kathoden. Ob die Priorität der Verwendung dieser theoretisch gewiss recht nützlichen Apparattheile Höpfner wirklich zukommt, wollen wir jetzt unerörtert lassen. Thatsache ist, dass sie für den Betrieb der Zinkfällung mindestens überflüssig sind. Und so bliebe schliesslich noch die Frage zu beantworten: Sind wir denn überhaupt irgend einem der zahlreichen Patentinhaber bis jetzt bekannter Prozesse tributpflichtig?

Unter den patentirten Vorschlägen zur Ueberführung der vorläufig für die Elektrolyse in Betracht kommenden Erze in Chloride oder Sulfate können wir keinem einzigen den älteren Methoden gegenüber den Vorzug einräumen.

Allgemein bekannt ist die Forderung peinlichster Reinhaltung des Elektrolyten. Die Reinigung desselben durch Fällprozesse mit Hilfe von Zink und anderen Metallen, durch welche Blei, Kupfer u. a. aus den Laugen ausgeschieden werden; die Fällung von Eisen durch Neutralisation und Oxydation der Laugen sind Mittel, welche man zur Reinigung von Zinklaugen lange vor der Einführung der elektrolytischen Verarbeitung derselben lediglich zur Herstellung reiner Salze benutzte.

Man wird doch ferner zugeben, dass man mit jeder beliebigen Stromdichte oder mit jeder beliebigen Temperatur arbeiten kann, ohne damit eine Erfindung zu machen, oder einem Erfinder zu nahe zu treten.

Und um dann endlich auf die Laugencirkulation zu kommen, so ist es klar, dass das Einfachste auch hier stets das Beste ist. Nie aber sind drehbare, oder sonstwie zu bewegende Elektroden das Ideal der Einfachheit. Die Bewegungsmechanismen erschweren mindestens die Zugänglichkeit zu den Bädern, also die Durchführung einer der wichtigsten Bedingungen für jede elektrolytische Anlage; sie sollten, ganz abgesehen von dem für sie erforderlichen Kraftverbrauche, nur da Verwendung finden, wo sich der Zweck nicht auf andere Weise erreichen lässt. Hier aber lässt sich der Zweck auf andere, und sehr einfache Weise erreichen, indem man den Elektrolyten selbst in Bewegung setzt, und zwar bei der Zinkfällung in möglichst lebhafte Bewegung. Platten, die mir aus den verschiedensten Versuchsanlagen vorgelegen haben, und ohne die Elektroden zu drehen, erhalten worden sind, deuteten nun zwar darauf hin, dass man diese wichtige Bedingung erfüllt hatte, aber in allen mir bekannt gewordenen Fällen, stets in unrichtiger Weise: man hatte den Elektrolyten in abwärts gerichtetem Strome an den Kathoden vorbeigeführt. Man unterstützte also nicht das Aufwärtsstreben etwa sich ausscheidender Wasserstoffbläschen, sondern hinderte es geradezu. Wenn man die auf den elektrolytisch hergestellten Zinkplatten fast stets vorhandenen Wülste genauer untersucht, so findet man sie hohl, sie sitzen umgekehrt wie Schwalbennester an der Wand; sind als Dächer anfangs über einzelne Gasbläschen hinweggewachsen, haben dadurch das Ansetzen weiterer Gasbläschen begünstigt und bilden endlich ein Dach über ein geradezu schwammartiges Gebilde. Richtet man den Flüssigkeitsstrom nach aufwärts, so wird dieser Uebelstand unter sonst gleichen Bedingungen fast gar nicht auftreten.

Schliesslich mag auch noch eine nach den Plänen von Ashcroft ausgeführte Anlage erwähnt sein, welche bekanntlich (vergl. die beiden früheren Bände dieses Jahrbuches) die Brokenhill-Erze zu verarbeiten bestimmt war. Sie trug den Todeskeim von Anfang an in sich. Die elektrochemische Zeitschrift (Bd. IV, Heft 9) hat sich der Mühe unterzogen, eine vollständige Beschreibung des verfehlten, aber doch ausgebauten Projektes nebst Abbildungen der Einrichtungen zu bringen.

Einem Sitzungsberichte der Sulphide Corporation, welche das Ashcroft-Verfahren ausnutzen will, entnehmen wir, dass ein Theil der mit einem Kraftaufwande von 1500 P. S. eingerichteten elektrolytischen Anlage zu Cockle Creek in Neu Süd Wales, am 29. März 1897 in Betrieb gesetzt ist und gutes Zink geliefert hat. Man sah sich aber genöthigt, um die über den Kostenanschlag hinaus-

gehenden Mehrausgaben zu decken, das ursprüngliche Aktienkapital um rund 2000 000 Mk. zu vergrössern, indem man fünfprozentige erste Hypothekenpfandbriefe ausgab. Nun entstanden aber Schwierigkeiten im Betriebe(!), die man auf die korrodirende Wirkung der Lösungen mangelhafte Oxydationen und zu wenig widerstandsfähige Kohleelektroden" schob. Der Lokalausschuss beschloss daher, den Betrieb einstweilen einzustellen. Die Pause dauerte etwa 4 Monate. Seit Mitte November hat man den Betrieb wieder aufgenommen und festgestellt, dass die Kosten des Röstens und Laugens dem Voranschlage entsprechen. Ueber die Kosten der Elektrolyse hoffte man im Januar 1898 Gewissheit zu haben. Nun, wenn man darüber erst aus einer so grossen Anlage Erfahrungen sammeln will, dann hat man aus den Schicksalen der Marchese-Anlage und ähnlicher kostspieliger Versuche wenig gelernt. Für Millionen-Versuchsstationen scheint man heute eine unbegreifliche Vorliebe zu haben. Den mit billigen Mitteln erreichbaren negativen Resultaten schenkt man noch weniger Glauben, als den positiven. Wir haben den Ashcroft-Prozess stets für verfehlt erklärt und werden nicht lange zu warten brauchen, um von der Sulphide Corporation selbst die Bestätigung zu erhalten. Auch die Thatsache, dass, wie der Bericht sagt, ein nach Europa geschickter Posten Zink den besten Marktpreis erzielte, wird das Ashcroft-Verfahren nicht retten. Sehr bezeichnend sind die prophetischen Schlussworte des Aufsichtsrathsberichtes: „Sollte das Ergebniss der gegenwärtigen Versuchscampagne des elektrolytischen Verfahrens nicht befriedigend ausfallen und einen abermaligen Stillstand jener Werke zur Folge haben, so werden wir in unseren Bemühungen eine erfolgreiche Lösung des Problemes herbeizuführen, fortfahren." Dieselben Erfahrungen hätte man allerdings, statt 1500 P.S. mobil zu machen, auch mit dem hundertsten Theile dieses Kraftaufwandes haben können.

Nicht näher begründeten Zeitungsnachrichten zufolge will die Elektricitätsaktiengesellschaft vorm. Schuckert & Co. sehr reines Zink mit einem Kraftaufwande von 3,3—3,4 Kilowattstunden per kg herstellen.

b) Zink aus Legirungen.

Rösel's für Bleientsilberung vorgeschlagenes Verfahren (s. Blei) soll auch für Bleisilberzinklegirungen, wie sie bei der Zinkentsilberung fallen, Verwendung finden können, wenn man statt der dort vorgeschlagenen Elektrolyte Gemische von z. B. Blei- und Zinknitrat mit silberfällenden Zusätzen benutzt. D. R. P. Nr. 95 194, Zusatz zu Nr. 92 022.

Eine auf der Friedrichshütte betriebene Versuchsanlage zur elektrolytischen Scheidung der nach dem Rössler-Edelmann-Verfahren erhaltenen Zink-Silberlegierungen wird von Hasse in der preuss. Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1897, S. 322 beschrieben.

Die Betriebsdynamo lieferte bei einem Antriebe von 8 P. S. einen Strom von 320 Amp. bei 15 Volt. Als Elektrolysierzellen dienen Kiefernholzgefässe von 75 cm Länge, 60 cm Breite und 70 cm Tiefe. Dieselben sind mit 2 mm Bleiblech ausgeschlagen. Im Innern ist eine Auskleidung aus schwachen kiefernen Brettern angebracht, welche dazu dienen soll, einerseits Beschädigungen des Bleibelages beim Einhängen der Elektroden zu verhindern, andererseits das Auftreten von vagabundirenden Strömen zu vermindern. An der oberen Kopfseite ist die Holzauskleidung einige Centimeter von der Wandung abgerückt, in den hierdurch entstehenden Zwischenraum fällt die anlaufende Lauge, sodass sie in der eigentlichen Zelle aufsteigen muss. Der Einsatz lässt unten einen 15 cm hohen Raum frei, in welchem sich die Anodenschlämme ansammeln. Die 8 Badzellen sind in zwei Batterien terrassenförmig aufgestellt, um den Laugenumlauf zu ermöglichen. Am unteren Ende einer jeden Batterie ist eine Reinigungstreppe angebracht. Ueber die Stufen dieser Treppe rieselt der Elektrolyt in beständigem, gleichmässigem und dünnem Strom herab, nachdem er die Bäder verlassen hat. Hierdurch wird eine fortwährende, sehr innige Berührung mit der Luft hervorgebracht, wie sie besser durch Einblasen der Luft auch nicht erzeugt werden kann. Die oberste und unterste Stufe dieser Treppe sind zu flachen Bassins ausgebildet, in welchen sich etwas Zinkoxyd befindet, ausserdem liegen auf der Treppe Abfälle von Zinkblech. Es müssen also die etwa in der Zinkvitriollauge auf dem Wege durch die Bäder gelösten kleinen Mengen schädlicher Metalle hier abgeschieden werden, und da die Laugen über diese Treppe immer wieder geführt werden, behalten dieselben eine vorzügliche Reinheit So einfach diese Vorrichtung erscheint, so wichtig ist sie für das Gelingen des ganzen Verfahrens gewesen; ein dauernd befriedigendes Ergebniss wurde erst erzielt, nachdem diese Treppen eingeführt waren.

Dass sich diese Rieselanlage gut bewährt hat, können wir nach den Aussagen des Herrn Verfassers natürlich nicht in Abrede stellen, obwohl uns die Anordnung dieses Apparates Widersprüche zu enthalten scheint, welche darauf hindeuten, dass das eine oder andere der hier in Wirkung tretenden Reagentien für den vorliegenden Fall wenigstens entbehrlich zu sein scheint. Wir wissen, dass durch ge-

meinsame Wirkung des Zinkoxydes und der Luft das als schwerfällbares Ferrosalz vorhandene Eisen in Ferrihydrat umgewandelt, also gefällt wird. Lassen wir aber, wie das aus vorstehender Beschreibung hervorgeht, neben der Luft gleichzeitig Zink wirken, so muss die Bildung der fällbaren Ferriverbindung mindestens erschwert werden, und das ist hier ohne Frage der Fall, wenn die Treppenstufen, auf denen die Luft doch in hervorragendstem Masse in Wirksamkeit treten wird, mit Zinkabfällen belegt werden. Unserer Ansicht nach dürften höchstens die obersten Treppenstufen mit Zinkabfällen belegt werden, um auf den unteren Stufen noch Gelegenheit zur Vollendung der Oxydation der Ferroverbindung zu geben.

Der Verfasser fährt dann fort, wie folgt: Nach den hiesigen Erfahrungen liegt der Kernpunkt der ganzen elektrolytischen Zinkraffination in Bezug auf Vermeidung von Schwammbildung in der Erhaltung eines peinlich sauberen Elektrolyten, d. h. eines solchen, in welchem fremde Bestandtheile, namentlich Eisen, Kupfer und Arsen sich nicht gelöst vorfinden; in mässiger Menge suspendirte Theile von ausgefällten Metallen, z. B. Eisen, schaden wenig oder gar nicht.

Die gereinigten Laugen fallen in einen Sammel- oder Klärsumpf, in welchem sie zunächst ab- und dann aufsteigend die ausgefällten Bestandtheile absetzen, und kehren dann durch ein Laugengerinne zum Pumpensumpf zurück. Von hier aus werden sie durch eine Dehne'sche Membranpumpe in einen Hochbehälter gehoben, von wo sie den Umlauf von Neuem beginnen. Unterhalb dieses letzteren Behälters hat eine Filterpresse Aufstellung gefunden, welche in den Kreislauf in solchen Fällen eingeschaltet werden kann, wo etwa der Klärsumpf nicht genügend wirkt, oder wenn bei Erneuerung der Laugen diese erst gereinigt und grössere Mengen von Niederschlägen abgeschieden werden müssen. In dem Hochbehälter ist ein Rost aus Bleiröhren angebracht, durch welchen man bei den Versuchen sowohl Dampf als kaltes Wasser aus der Wasserleitung führen und so die Laugen nach Belieben erwärmen oder abkühlen kann. — Bez. der Abbildungen muss aufs Original verwiesen werden.

Zur Herstellung der Anoden wird die Zinksilberlegirung in 1 cm dicke und 20 bis 30 kg schwere Platten gegossen. Ein Ohr sitzt hierbei 1 cm höher als das andere, damit auf der negativen Schiene eine Unterlage gegeben werden kann, ohne dass die Platte schief in der Zelle hängt. Zwei zu verschiedenen Zeiten angefertigte Analysen haben folgende Zusammensetzung der Anodenlegirung ergeben:

I.		II.	
Ag	6,30 Proz.	Ag	11,32 Proz.
Pb	1,96 „	Pb	3,13 „
Cu	8,58 „	Cu	6,16 „
Bi, As, Sb	Sp.	Fe	0,24 „
Ni und Co	0,98 „	Ni	0,51 „
Al	0,56 „	As und Sb	Sp.
Fe	0,24 „	Zn (Rest)	78,64 „
Cd	0,10 „		
Zn (Rest)	81,28 „		

Man lässt die Anode so lange in dem Bade hängen, bis sie gänzlich zu zerfallen droht; die Rückstände werden dann sorgfältig von anhaftenden Schlämmen befreit und beim Giessen von neuen Platten wieder mit eingeschmolzen. Die Kathoden sind entsprechend der elektrolytischen Kupferraffinerie dünne Häute von Elektrolytzink, welche besonders zu diesem Zwecke auf sog. Mutterblechen niedergeschlagen werden. Letzteres ist aus gewalztem Zinkblech geschnitten, an welchem man oben zwei Streifen zur Aufhängung an eine Kathodenleiste stehen lässt. Dies ist eine hölzerne Leiste von 25 mm quadratischem Querschnitt, die an ihrer Unterseite einen Kupferblechstreifen trägt, welcher an einer Seite bis zum Ende, an der anderen Seite nicht so weit reicht. Die Leiste wird so aufgehängt, dass auf der negativen Leitungsschiene Kupfer, auf der positiven Holz aufliegt. Um das Herumwachsen des Niederschlages um die Kanten der Mutterbleche zu verhindern und ein leichtes Abziehen der Kathoden zu ermöglichen, werden jene mit einem Rahmen aus geschlitzten Holzleisten umsteckt. Ein Einfetten der Mutterbleche, wie dies bei der Kupferraffination geschieht, ist nicht erforderlich, da ein dichter Niederschlag auf dem gewöhnlichen Walzzink nicht fest haftet, sich bei Erreichung einer gewissen Stärke sogar von selbst ablöst. Die Streifen zum Anhängen werden aus Zinkblech geschnitten, gebogen und in eingehauene Schlitze der Zinkhäute eingehakt. In jeder Zelle finden 6 Anoden und 5 Kathoden in Abständen von etwa 5 cm Platz, die Mutterbleche werden beliebig an Stelle der letzteren in der erforderlichen Anzahl eingehängt. Der Elektrolyt besteht aus einer Lösung von Zinkvitriol. Versuche zeigten jedoch, dass Schwammbildung bei den verschiedenen angewandten Doppelsalzelektrolyten (D.R.P. No. 24 682, 26 091 und 33 107) ebensowohl, wie bei einfacher Zinkvitriollauge auftrat, sobald die Verunreinigungen in den Laugen zunahmen. Von dem Gesichtspunkte der Verbesserung der Leitfähigkeit sind solche Zusätze aber berechtigt und wirken so indirekt auf einen günstigen Verlauf des Prozesses. Die angewandte Strom-

dichte beträgt 80 bis 90 Amp. auf 1 qm Kathodenfläche; diese aufrecht zu erhalten, ist bei gewöhnlicher Temperatur eine elektromotorische Kraft von 1,25 bis 1,45 Volt in jeder Zelle erforderlich. Es wurde aber auch schon bei Stromdichten von durchschnittlich 30 Amp. auf 1 qm ein durchaus einwandfreies Zink erhalten. Damit ist die mehrfach aufgestellte Behauptung widerlegt, dass Schwammbildung nur bei Stromdichten von über 100 Amp. auf 1 qm vermieden werden könne. Bei der im Vergleiche zur deutschen Kupferraffination hohen Stromdichte und der dadurch bedingten schnellen Arbeit ist der erforderliche Metallvorrath in den Bädern nicht gross. Die Anoden hängen 4 bis 6 Tage, die Kathoden 3 bis 4 Tage in den Bädern. Die Entfernung der Schlämme aus den Bädern erfolgt alle 8 bis 14 Tagen. Die Annodenschlämme enthalten alle neben dem Zink in der Legirung enthalten gewesenen Bestandtheile in entsprechend angereichertem Maasse. Auch etwas Zink, bezw. Zinkoxyd, welches von den zerfallenden Platten abgebröckelt ist, ist noch darin vorhanden. Zur Entfernung desselben werden die Schlämme zunächst mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Hierbei gehen alle in dieser löslichen Bestandtheile in Lösung, so dass schliesslich im Wesentlichen Blei und Kupfer zurückbleiben. Aus den oben angeführten Analysen der Anodenlegirung würde sich demnach die Zusammensetzung der entzinkten Schlämme folgendermaassen berechnen:

	I.	II.
Ag	37,41 %	54,92 %
Pb	11,64	15,19
Cu	50,95	29,89

Doch schwanken die Gehalte nicht unbeträchtlich, diejenigen an Silber bewegen sich nach Einzelbestimmungen zwischen 30 und 60%. Die beim Auslaugen gewonnenen wenigen Zinkvitriollaugen können nach vorgängiger Reinigung zur Zinkvitriolgewinnung benutzt werden.

Zinn.

Edelmetallhaltige Zinn- und Antimonerze sollen nach Claus (Engl. P. Nr. 13 641 von 1896) zuerst auf ein Rohmetall verschmolzen werden, das als Anode in einer Schwefelnatriumlösung von 1,065 Sp. G. bei 90° und Stromdichte von 100 A. per qm elektrolysirt wird. Während Gold, Silber, Blei, Kupfer, Zink, Eisen, Antimon u. s. w., ungelöst bleiben, soll Zinn unter diesen Bedingungen zur Kathode übergehen. Der Anodenschlamm wird dann mit Natriumsulfat und Kohle unter Zusatz von etwas Schwefel geschmolzen; aus der erkalteten Schmelze laugt man das nun löslich gewordene Antimon

aus, fällt es aus der Lösung ebenfalls elektrolytisch, und verarbeitet endlich den unlöslichen Rückstand zur Gewinnung der Edelmetalle nach bekannten Verfahren.

Blei.

Nach dem Verfahren der elektrolytischen Bleiraffination von Rösel (D. R. P. Nr. 92 022 vom 24. Januar 1896) werden für zu entsilbernde Bleianoden als Elektrolyte Lösungen (Bleinitrat u. s. w.) benutzt, welche geeignet sind, gleichzeitig Blei und Silber in Lösung zu bringen. Um jedoch zu verhüten, dass sich das mit dem Blei gelöste Silber mit demselben an der Kathode wieder niederschlägt, setzt man der Bäderflüssigkeit Substanzen zu, wie die Halogenwasserstoffsäuren und deren Salze, welche mit Silber unlösliche Verbindungen bilden, deren Beisalze jedoch in geringen Mengen in Wasser löslich sind. Infolge dessen wird das bei der Elektrolyse gelöste Silbernitrat durch sofortige Umsetzung mit diesen Substanzen in unlösliche Verbindungen übergeführt, welche sich als feiner Schlamm an den Anoden absetzen.

Thallium.

Ueber die Herstellung des Thalliums mit Hilfe der Elektrolyse. F. Förster, Ztschr. anorg. Chem. 15, 71—74 (1897). Um aus dem Flugstaub der Kiesöfen, der etwa 1% Thallium enthält, dasselbe zu gewinnen, wird der Flugstaub gekocht, die Lösung mit Kochsalz gefällt, das Thalliumchlorür in Sulfat übergeführt, um es von Arsen ganz zu befreien, wieder als Chlorür gefällt und das nun reine Thalliumchlorür mit Schwefelsäure eingedampft. Die stark schwefelsaure Lösung des Thalliumsulfats wird mit $D_k = 1{,}3—1{,}5$ A/qdm und 3,5 Volt in einer Krystallisirschale elektrolysirt. Um das ebensoleicht wie bei Zink stattfindende Ueberwachsen des Metalls von der unten befindlichen Platinkathode zur Anode zu verhindern, wird in das Elektrolysirgefäss ein Rührwerk gesetzt, nach Art der bei Thermostaten gebrauchten Rührwerke, dessen untere Schaufeln aus Glas bestehen. Das Thallium setzt sich in grossen Nadeln und Blättern ab, die leicht durch einen Glasspatel von dem Platinblech abgekratzt werden können.

Wismuth.

Zur elektrolytischen Reinigung von Wismuth stellt Zahorski das Rohmetall als Anode in einem Elektrolyten von verdünnter Salpetersäure einer Kathode aus Kohle, chem. reinem Wismuth, Platin oder einem andern passenden Materiale gegenüber, und elektrolysirt mit einem Strome, der am besten 150 keinesfalls mehr als 300 Ampère per qm

wirksamer Anodenfläche beträgt. An der Kathode scheidet sich das Wismuth in chemisch reinem Zustande ab; es wird gesammelt, mit verdünnter Salpetersäure gewaschen, getrocknet und geschmolzen. — Wenn der Elektrolyt sich sehr mit Blei angereichert hat, wird er entweder elektrolytisch auf Blei, oder (nach Fällung des gelösten Wismuths durch metallisches Blei) auf Bleinitrat verarbeitet. — L'Electricien, 1897, XIII, 192).

Antimon.

Nach einem schon unter Zink erwähnten Patente von Siemens & Halske (D. R. P. Nr. 92 023) behandelt man Erze, welche neben Antimonsulfid Gold enthalten, zuerst trocken mit Chlor, wäscht mit Wasser aus, und trocknet wieder. Diese Operation wird wenigstens zweimal ausgeführt; man erhält alsdann den grössten Theil des Goldes in der Waschlauge. Der feste Rückstand wird mit Salzsäure behandelt, wodurch eine Lösung von Antimonchlorid erhalten wird. Durch Elektrolyse dieser Lösung wird das Antimon abgeschieden und das Chlor wiedergewonnen. Die durch Auswaschen erhaltene Lösung kann gleichfalls der Elektrolyse zur Abscheidung des Goldes unterworfen werden. Man kann aber auch das Gold nach irgend einer bekannten chemischen Methode aus der Waschlauge erhalten.

Bei der Elektrolyse ist es nicht immer vortheilhaft, den Prozess bis zu der vollständigen Erschöpfung der Lösung an Chlor fortzuführen, da hierbei die Kosten für die nothwendige elektrische Energie zu gross werden.

Man sucht es daher möglichst so einzurichten, dass die zu elektrolysirende Waschlauge ausser den aus dem Erz ausgezogenen Metallchloriden eine erhebliche Menge anderer Chlorverbindungen, wie Salzsäure, Kochsalz u. s. w., enthält, und leitet die Elektrolyse so, dass nur das Chlor der Metallchloride, also das im Erz verbrauchte Chlor, aber dieses möglichst vollständig, wiedergewonnen wird; die übrigen Chlorverbindungen bilden alsdann im wesentlichen einen Ballast, der in dem Kreisprozess zwischen Chlorinationsgefäss und der elektrolytischen Anlage stets mitgeführt wird und dazu dient, die Lösung der Metallchloride zu verbessern und die Erschöpfung der elektrolysirten Lauge an Chlor zu verhindern.

Die elektrolysirte Lösung, welche noch Chlor und Chloride enthält, kann zum Befeuchten oder zum Auslaugen neuer Mengen des Erzes dienen.

Durch passende Aenderungen in der Spannung des elektrischen Stromes können die verschiedenen in der Lösung enthaltenen Metalle

zuerst bei niederer Stromspannung niedergeschlagen werden, während die unedlen Metalle später durch Ströme höherer Spannung abgeschieden werden; es bildet jedoch dieser Theil des Verfahrens nicht einen Theil des vorliegenden Patentes.

Chrom.

Ein recht beachtenswerthes Verfahren zur Gewinnung von Chrom hat Aschermann patentirt erhalten (D.R.P. Nr. 93 744 vom 30. Juni 1896). Der Erfinder beschreibt sein Verfahren wie folgt: Zur Herstellung von metallischem Chrom wird ein gasdicht verschliessbarer elektrischer Schmelzapparat aus Gussstahl benutzt mit einer vollkommen abgedichteten, beweglichen Elektrode. Ein genau in denselben passender Graphittiegel nimmt das Schmelzgut auf. Er wird beschickt mit Chromoxyd und Schwefelantimon im Verhältniss von 10 : 23. Der Versuch gelingt auch mit einer Mischung von Chromoxyd, Schwefel und reinem Antimon im Verhältniss von 10 : 10 : 23. Doch ist die Ausbeute an gewonnenem Chrom nicht so reichlich und der Graphittiegel leidet. Nachdem der Apparat gasdicht geschlossen ist, wird der elektrische Strom durchgeleitet. Ein verhältnissmässig schwacher Strom von 20 bis 25 Ampère genügt, um die Massen im Tiegel zum Schmelzen und zur Reaktion zu bringen. Im Tiegel ist eine geschmolzene Masse mit deutlich krystallinischer Struktur von metallischem Chrom in Verbindung mit dem überschüssigen Antimon. Durch wiederholtes Umschmelzen auf elektrischem Wege gelingt es zwar, jede Spur von Antimon zu entfernen, doch ist dieses Verfahren zu umständlich und zu kostspielig. Einfacher und natürlich weit billiger ist es, die erhaltene Schmelze zu verkleinern und sie über offenem Feuer zu erhitzen. Bei Weissgluth verflüchtigt sich das Antimon und es bleibt metallisches Chrom zurück.

Indem der Erfinder sein Verfahren in einem Zusatzpatente (D.R.P. Nr. 94 405) auch auf andere Metalle ausdehnt, kommt er schliesslich auf ein für die Eisenindustrie ganz besonders beachtenswerthes Verfahren der Herstellung von Eisenlegirungen durch Verschmelzen von Schwefelkies mit Chrom- oder anderen Oxyden. Auch Ferrosilicium soll sich so herstellen lassen.

Molybdän.

In einem Berichte über die seltenen Metalle Perus (Berg- und Hüttenm. Ztg. 1897, S. 65) geht Balta auch auf die Darstellung dieser Metalle aus ihren dort vorkommenden Erzen ein, greift aber dabei nach theils unrichtigen, theils veralteten Angaben.

Molybdän will er aus dem Oxyde im elektrischen Ofen reduziren, nachdem Guichard schon im Jahre 1896 die direkte Zerlegung des Sulfides gezeigt hatte.

Vanadium.

In dem bereits unter Molybdän erwähnten Berichte behauptet Balta, dass sich Vanadium aus dem Oxyde nach einem seit zwei Jahren von Moissan bekannten Verfahren im elektrischen Ofen durch Ströme von 1200 Amp. bei 80—90 Volt reduziren lasse.

Borchers hat schon im Jahre 1891 ein Verfahren bekannt gemacht, nach dem er seit 1888 Molybdän und Vanadium aus ihren Oxyden durch Ströme von 30—50 Amp. bei 10—15 Volt reduziren konnte.

Eisen.

Houllevigue (Journ. de Physique, May 1897) untersuchte die Eigenschaften des elektrolytisch gefällten Eisens und fand, dass dieselben wesentlich von den bei der Herstellung innegehaltenen Bedingungen, besonders von der Zusammensetzung des Elektrolyten und der Stromdichte abhängen. Aus einem an Salmiak reichen Bade bei einer Stromdichte von 400 A per qm niedergeschlagen, enthielt das Metall etwa 0,145% Wasserstoff.

Nickel.

Nachdem die Wege der elektrochemischen Kupferraffination als einigermaassen geebnet zu betrachten sind, wendet man theilweise auf Grund der dort gewonnenen Erfahrungen ein erhöhtes Interesse auf die Gewinnung und Reinigung der übrigen Metalle und unter diesen in hervorragendem Maasse des Nickels. Es mag daher angebracht sein, einen kurzen Ueberblick über die jetzt in Anwendung befindlichen Verarbeitungsmethoden nickelführender Erze und Hüttenprodukte zu gewinnen, um festzustellen, wo die Elektrochemie eingreifen kann.

Den entscheidendsten Einfluss auf die Wahl der Arbeitsweise übt der Kupfergehalt der Erze aus.

I. Verarbeitung kupferfreier Erze.

1. Sulfide.

Das Prinzip der Verarbeitung solcher Erze besteht in einer Oxydation und Verschlackung der Eisenverbindungen vor dem Nickelsulfide, eine Arbeit, welche man auch schon im Kupferhüttenbetriebe

ausführte und von hier aus in den Nickelbetrieb verpflanzte. Sie setzt sich aus folgenden Operationen zusammen:

Rösten in Haufen, Stadeln, Kilns oder Flammöfen.

Rohsteinschmelzen in Schachtöfen mit Spurofenzustellung auf einen Nickelstein mit bis 25% Ni.

Rösten des Rohsteines in Apparaten wie oben.

Konzentrationssteinschmelzen und Raffiniren in Schachtöfen, Flammöfen oder Konvertern auf einen Stein mit bis 75% Ni.

Todtrösten in Flammöfen.

Reduzirendes Verschmelzen in Tiegeln oder Schachtöfen.

Raffination des Rohnickels in Tiegeln, selten in Flammöfen (Puddelöfen) mit Hülfe von Mangan und Magnesium.

2. Arsenide.

Die Arbeiten sind ähnlich den vorigen:

Rösten in Stadeln unter Gewinnung von Arsenik.

Speiseschmelzen in Schachtöfen.

Diese Arbeiten werden nöthigenfalls wiederholt.

Oxydirendes Schmelzen in Flammöfen unter Verschlackung des sich vorwiegend oxydirenden Eisens durch Quarzsand.

Todtrösten, bestehend in wiederholten Röstungen, schliesslich unter Zuschlag von Soda und Salpeter.

Reduzirendes, dann raffinirendes Verschmelzen in Tiegeln.

3. Silikate.

Anreichern des Nickels der meist armen Erze durch sulfirendes Verschmelzen mit Schwefelkies, Sodarückständen oder Sulfaten und Kohle. Der dann erfolgende Stein wird wie der bei 1 fallende Stein weiter verarbeitet.

4. Oxydische Erze und Hüttenprodukte.

Nach Mond:

Reduzirendes Rösten bis zur vollendeten Reduktion, bei welcher das Metall nicht schmelzen darf.

Ueberleiten von Kohlenoxyd bei 150°.

Zersetzen des sich hierbei verflüchtigenden $Ni(CO)_4$ durch Erhitzen auf über 180°.

Bei allen diesen Verfahren (das letzte ist nur in einer grösseren Versuchsanlage in Betrieb) ist für die Elektrochemie kaum Gelegenheit, helfend einzugreifen, denn die wichtigste hier in Betracht kom-

mende Verunreinigung lässt sich leichter durch Schmelzprozesse verschlacken als durch Elektrolyse entfernen.

Wohl aber hat sich die Elektrolyse schon praktisch bewährt bei der

II. Verarbeitung kupferhaltiger Erze.

Auf Nickellegirungen.

Soweit Absatz für Kupfernickellegirungen vorhanden ist, gestaltet sich die Arbeitsweise sehr einfach; sie setzt sich zusammen aus:

Steinschmelzen in Schachtöfen bis auf etwa 40% Cu + Ni.

Konzentrieren des Steines in Schacht-, Flammöfen oder Konvertern bis auf etwa 80% Cu + Ni; Todtrösten.

Reduzirendes Verschmelzen. Apparate wie unter I, 1.

Auf Reinnickel.

Auf amerikanischen Werken ist nach Ulke (Zeitschr. f. Elektrochemie 3. S. 519) ein Verfahren mit Erfolg durchgeführt, auf welches wir etwas näher eingehen müssen, da es der Elektrolyse mehrfach Gelegenheit bietet, helfend einzugreifen; es handelt sich um das sogenannte „Tops and Bottoms"-Schmelzen, welches wir ebenso kurz als „Kopf-Boden-Schmelzen" bezeichnen können.

Der auf bekanntem Wege erhaltene Nickelrohstein wird zuerst mit Natriumsulfat (salt cake) und Koks in einem Kupolofen verschmolzen. Die folgenden Umsetzungen finden dabei statt: Na_2SO_4 wird zu Na_2S reduzirt; das Schwefelnatrium verbindet sich nun mit dem grösseren Theil des Eisens und des Kupfers zu sogenannten „Tops", und setzt sich oberhalb der spezifisch schwereren und nickelreicheren „Bottoms" ab, sobald man die aus dem Ofen fliessende Mischung in Töpfen erstarren lässt. Die Trennung der beiden Theile wird dann durch Abschlagen bewirkt.

Die der Witterung ausgesetzten Tops von dem obigen Konzentrationsschmelzen werden nun mit etwas Rohstein und genügend Koks in einem zweiten Kupolofen verschmolzen, um wiederum Tops und Bottoms zu erhalten. In diesem Ofen entzieht das Natrium in den Tops dem Nickel den Schwefel und bildet Schwefelnatrium, welches sich mit einem Theile des Kupfers und Eisens zu neuen Tops verbindet. Der Prozess wird Topsschmelzen genannt.

In dem Bottomsschmelzprozess werden die vom ersten und zweiten Kupolofen kommenden Bottoms mit Saltcake und Koks in einem dritten Kupolofen verschmolzen, wobei Tops und an Schwefel-

nickel reichhaltige Bottoms sich bilden. Dieses unreine Schwefelnickel röstet man jetzt mit Salz in einem Flammofen und erhitzt es auf eine so hohe Temperatur, dass man so viel Nickeloxyd als möglich bildet und trotzdem die edlen Metalle und das Kupfer als Chloride und Sulfate erhält. Die Kupfer-, Platin-, Palladium- und Silbersalze werden nun aus der gerösteten Masse ausgelaugt, unter Zurücklassung von Nickeloxydul. In die Lösung brachte man früher Eisenabfälle und erhielt so ein Cementkupfer, welches 80% Cu enthielt, und 60 Unzen Platin mit 40 Unzen Palladium per Tonne. Jetzt fällt man aus der Lösung die edlen Metalle (Platin, Palladium, und ein wenig Silber und Rhodium), hebt die kupferhaltige Lösung ab und giesst sie auf heisse Tops, oder schlägt mit Eisen das darin enthaltene Kupfer nieder.

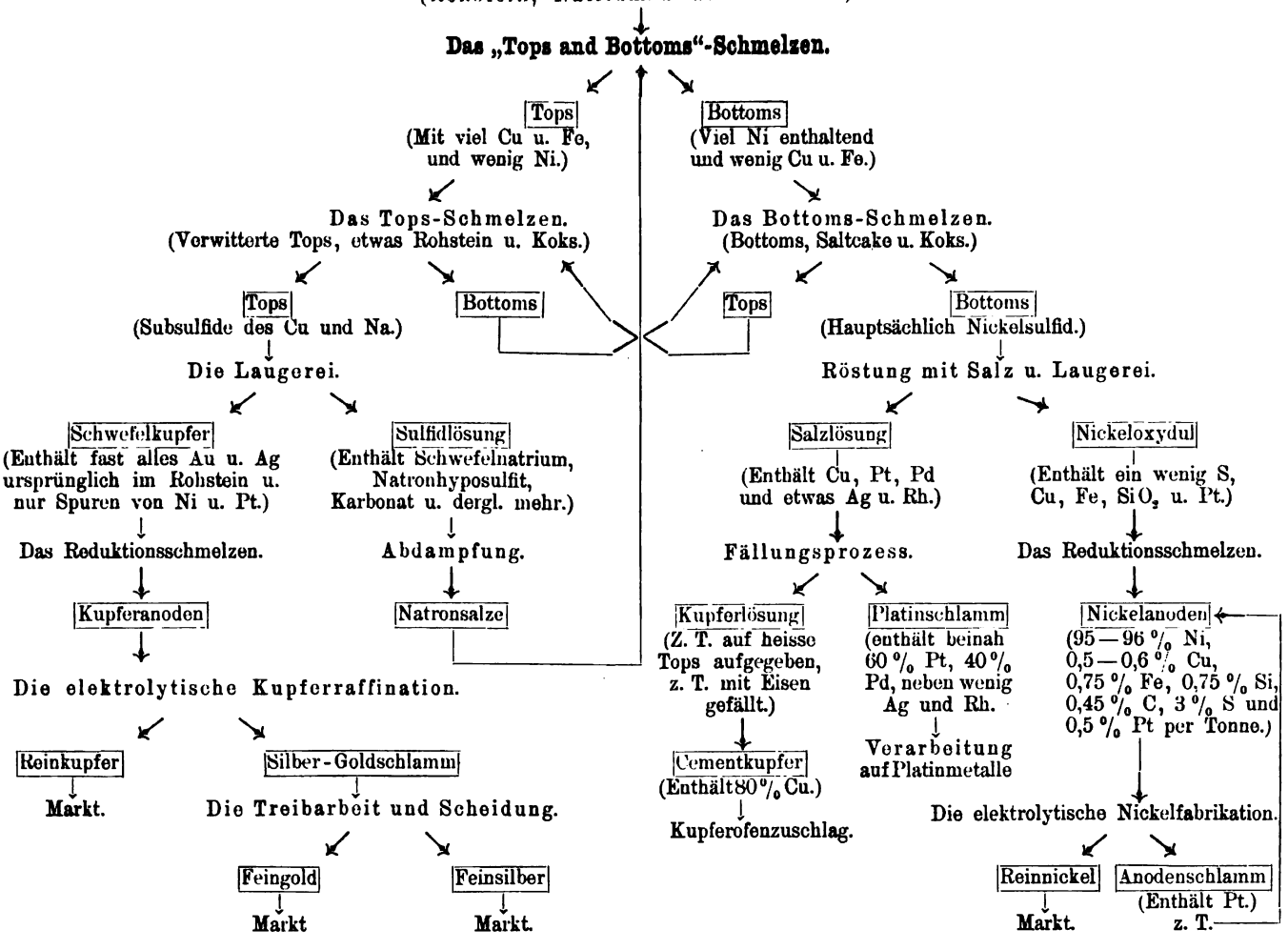
In der Orford Hütte zu Constables Hook, New Jersey, reduzirt man das ausgelaugte Nickeloxydul und stellt daraus Anoden her von der folgenden Zusammensetzung: 95—96% Nickel, 0,2—0,6% Kupfer, 0,75% Eisen, 0,25% Silicium, 0,45% Kohlenstoff, 3,0% Schwefel und 0,5 Unzen Platin per Tonne.

Die Anoden werden nun an die Balbach Hütte zu Newark abgeliefert, wo man durch elektrolytische Raffination — wahrscheinlich in Cyanidbädern — Reinnickel erhält. Letzteres besteht aus 99,5 bis 99,7% Nickel, 0,1—0,2% Kupfer, 0,03% Arsenik, 0,02% Schwefel, 0,1% Eisen und Spuren von Platin. Die Anodenbruchstücke verschmilzt man wieder auf Anoden, und die platinhaltigen Schlämme verarbeitet man auf Platin.

Wir wollen nun die Behandlung der „Tops“ verfolgen. Die Tops, welche hauptsächlich aus den Doppelsulfiden des Kupfers und des Natriums bestehen, werden ausgelaugt und liefern so unlösliches Schwefelkupfer und eine Sulfidlösung aus Schwefelnatrium, Natriumhyposulfit, Karbonat u. dergl. mehr bestehend. Die Lösung wird abgedampft und die erhaltenen Natriumsalze der Charge beim „Tops and Bottoms“-Schmelzen zugesetzt.

Das Schwefelkupfer, welches neben Spuren von Platin und Nickel fast alles ursprünglich im Rohstein vorhandene Gold und Silber enthält, reduzirt man im Kupferofen zu Metall und giesst es in Anodenformen. Die Anoden werden dann in parallel geschalteten schwefelsauren Bädern in der gewöhnlichen Weise elektrolytisch raffinirt. Man erhält so Reinkupfer und einen Schlamm, den man einem Bleibade zugiebt, um ihn auf güldische Barren abzutreiben. Durch Scheidung der letzteren erhält man schliesslich Reingold und Reinsilber.

Uebersicht über den modernen amerikanischen Nickelraffinationsprozess.



Einen Ueberblick über die verschiedenen Stadien des hier beschriebenen Prozesses giebt das Diagramm auf S. 304.

Auf die Einzelheiten der Elektrolyse kommen wir noch zurück.

Ein anderer Schmelzprozess bezweckt die Scheidung des Kupfers und Nickels in ihre Sulfide mit Hülfe von Mangan (U. S. A. Pat. Nr. 579111 Hybinette und Ledoux). Wie bei dem eben erörterten Verfahren mit Sulfat und Kohle, so schmilzt man hier den Stein mit Manganoxyden ein. Aus der Schmelze scheiden sich Mangan-, Kupfer- und Eisensulfide oben, Nickel- mit Eisen- und geringen Mengen Kupfersulfiden am Boden eines Scheidegefässes ab. Von den auseinander gehauenen Blöcken werden die Böden noch einmal mit Manganzuschlägen verschmolzen, und wird nun alles Kupfer und auch fast der ganze Rest Eisen vom Nickelsulfide entfernt, welches letztere sich dann leicht auf Reinnickel verarbeiten lässt. Nach neueren Nachrichten soll dieses Scheidungsverfahren aber nicht so glatt arbeiten, wie die Patentbeschreibung vermuthen lässt.

Von den nassen Scheidungen haben dem Verfasser dieses Jahresberichtes nur zwei Verfahren befriedigende Resultate gegeben. Die eine schon länger bekannte Methode ist die folgende: Aermere Materialien werden nach den schon beschriebenen Röst- und Schmelzprozessen zunächst auf Konzentrationsstein oder -Speise angereichert, welche nun nach vollständigem Todtrösten in Salzsäure gelöst wird. Die Metalle der sogenannten Schwefelwasserstoffgruppe fällt man dann aus der sauren Lösung mit wasserlöslichen Sulfiden, filtrirt, neutralisirt, fällt das Eisen mit Chlorkalk, filtrit wieder, fällt dann Kobalt ebenfalls mit Chlorkalk und endlich nach nochmaliger Filtration das Nickel mit gelöschtem Kalk. Das Nickelhydrat kann dann nach dem Auswaschen und Trocknen direkt auf Metall verschmolzen werden.

Die zweite Methode wurde von Borchers zur Scheidung von Salzgemischen angewandt, welche vorwiegend aus den Sulfaten von Kupfer, Nickel und Eisen (Ferrosulfat) bestanden und durch sulfatisirendes Rösten von Stein und darauf folgendes Auslaugen mit Schwefelsäure erhalten waren. Zunächst wurde das Kupfer in saurer Lösung mit Eisen gefällt. In Ermangelung anderer Eisenabfälle kann man Kiesabbrände benutzen, welche reduzirend zu Eisenschwamm geröstet sind. Die nun aus Nickel- und Ferrosulfat bestehende Lösung wird mit einer dem vorhandenen, natürlich genau zu ermittelnden Nickelsulfate äquivalenten Menge von Ammoniumsulfat versetzt und zur Krystallisation gebracht. Es scheidet sich das bekannte Nickeldoppelsalz, mit nur ganz geringen Mengen Eisen ver-

unreinigt aus. Man löst die Krystalle, fällt das wenige Eisen nach bekannten Methoden als Ferrihydrat, und hat nun eine reine Nickel-Ammoniumsulfatlösung, aus der man das Nickel als Hydrat oder elektrolytisch als Metall fällen kann.

Wie man aus dem Vorstehenden sieht, ist der Elektrochemie die Wahl unter den folgenden Arbeiten gelassen:

1. Die Raffination von Rohnickel.
2. Die Verarbeitung von Nickelstein.
3. Die elektrolytische Fällung von Nickellösungen.

Die erste Möglichkeit ist thatsächlich schon in die Wirklichkeit übertragen, so dass ihre Durchführbarkeit gesichert erscheint.

Wie wir schon in den früheren Bänden dieses Jahrbuches berichteten, verarbeitet die Balbach Smelting & Refining Company zu Newark, New Jersey, Rohnickel der Orford Copper Company, und zwar nach neueren Angaben von Ulke (Zeitschr. für Elektrochemie **3.** S. 519) wahrscheinlich unter Benutzung von Cyaniden als Elektrolyten.

Eine neuere Arbeit von Förster (Zeitschr. f. Elektrochemie **4.** S. 160) beschäftigt sich mit der Feststellung der Bedingungen zur Abscheidung von dichtem Metalle in dicken, nicht abblätternden Platten. Den Hauptwerth legt der Verfasser auf die Aufrechterhaltung einer zwischen 50 und 90° liegenden Temperatur des Elektrolyten, der am besten aus einer Nickelsulfatlösung besteht. Die Erwärmung des Elektrolyten für diesen Zweck ist übrigens schon wiederholt von Classen für die Analyse und in mehreren Vorschriften für galvanotechnische Arbeiten als wesentliche Bedingung für das Gelingen des Verfahrens hingestellt worden.

Fassen wir das, was unter besonderer Berücksichtigung der letzten Arbeiten jetzt über die Nickelraffination bekannt ist, zusammen, so kommen wir zu den folgenden Bedingungen:

In dem für die Herstellung der Anoden zu verwendenden Rohmateriale braucht man mässige Mengen Kupfer weniger zu fürchten, als gleich grosse Mengen Eisen. So benutzte die genannte Balbach Hütte:

	Anoden aus:	und erhielt daraus Kathoden mit:
	%	%
Nickel	95—96	99.5—99.7
Kupfer	0.2—0.6	0.1— 0.2
Eisen	0.75	0.1
Silicium	0.25	—
Kohlenstoff	0,45	—
Schwefel	3.00	0.02

Die Elektroden Förster's zeigten folgende Verschiedenheiten:

	Anoden:	Kathoden:
Kupfer	0,10	—
Eisen	0,43	0,30
Silicium	0,02	—
Kohlenstoff	0,40	—
Kobalt	0,14	0,1—0,3
Mangan	0,02	—

Als Elektrolyte kommen in Betracht Nickelsulfat, Nickelammoniumsulfat, Cyanide und Chloride. Die Chloride sind jedenfalls nicht vorzuziehen. Förster empfiehlt bei Verwendung von Sulfatlösungen eine Konzentration von etwa 30 g Ni per 1000 cc Lösung, für Chloridlösungen 50—120 g in 1000 cc.

Stromdichte nicht unter 50, nicht über 250 Amp. per qm; bei Chloridlösungen von 70 bis 100 Amp. per qm.

E. M. K.: bei 150 Amp. per qm etwa 1 Volt, bei 200 Amp. per qm 1,3 Volt in Sulfatlösungen; in Cyanidlösungen nur wenig niedriger.

Temperatur 50—90°.

Lebhafte Laugencirkulation (vergl. auch Zink, S. 291).

Vermeidet man saure Reaktion des Elektrolyten, so gehen unter diesen Bedingungen Kohlenstoff, Silicium, Kupfer und Mangan fast gar nicht zur Kathode über. Eisen und Kobalt aber lösen sich leicht und werden auch in erster Linie wieder gefällt.

Man hat ja darauf schon einen Vorschlag gestützt, die Lösungen elektrolytisch zu reinigen. Untersuchungen von Neumann aber haben erwiesen, dass die elektrolytische Fällung von Eisen und Kobalt mit zunehmender Verdünnung immer schwieriger und nachtheiliger wird (Berg- und Hüttenm. Ztg. 1897 S. 287 und 334).

Ueber die Ergebnisse der Versuche von der Canadian Copper Company, Nickel-Kupferstein direkt elektrolytisch zu verarbeiten, liegen noch keine näheren Nachrichten vor.

Ulke, welcher viel über Nickelelektrolyse gearbeitet hat, hält folgenden Weg für am zweckmässigsten:

Gegossene Anoden aus einem Steine, über dessen Zusammensetzung wir in Bd. III dieses Jahrbuches schon Mittheilung machten, werden in einer sauren Lösung aus Sulfaten, wie sie durch Auslaugen von geröstetem Steine erhalten werden kann, Kupferkathoden gegenüber elektrolysirt. Bei lebhafter Cirkulation der Lauge und mässiger Stromdichte fällt von den in Lösung gehenden Metallen nur das Kupfer. Reichert sich nun Nickel zu sehr in der Lösung an, so fällt man das noch in Lösung befindliche Kupfer durch

Natriumsulfid, oder indem man sie über ein Filter von Nickelstein laufen lässt. Die geringen Mengen Eisen werden nach bekannten Methoden, oder nach dem neueren Vorschlage von Whitehead mit frisch gefälltem Nickelhydrat niedergeschlagen. Aus der zurückgebliebenen Lösung erhält man je nach Bedarf 1. durch Konzentration Nickelvitriol, oder 2. durch Fällung Nickeloxydul, oder endlich 3. durch Elektrolyse Nickel (Eng. und Min. Journ. 1897 Bd. 63 S. 113.

Nach einem nicht beschriebenen Verfahren soll die Elektricitäts-Aktiengesellschaft vorm. Schuckert & Co. bei einem Kraftaufwande von 3,7 bis 4,0 Kilowattstunden pro kg Nickel glatte und direkt verwalzbare Nickelplatten herstellen.

Aus der auf der Hütte von Gustav Menne & Co. in Siegen vor mehreren Jahren betriebenen Versuchsanlage nach Höpfner's System ist jetzt ein grösseres Unternehmen hervorgegangen. Die allgemeine elektrometallurgische Gesellschaft (G. m. b. H.) baut unter der Leitung des Herrn Dr. Savelsberg ein Werk in Papenburg a. d. Ems, in welchem die in der dort bereits bestehenden Nickelhütte von Vorster, Schumann & Co. hergestellten raffinirten Nickelsteine verarbeitet werden sollen. Wenn man sich durch die patentirten Ideen von Höpfner nicht gar zu sehr leiten lässt, so wird sich das vorgesteckte Ziel wohl erreichen lassen.

B. Untersuchungen und Vorschläge allgemeinerer Verwendbarkeit.

Ueber das Verhalten der Metallsulfide bei hohen Temperaturen hat Mourlot (C. R. 1896 Bd. 123 S. 54 und 1897 Bd. 124 S. 768) zahlreiche Versuche mit folgenden Ergebnissen angestellt:

Die Sulfide des Bleis, Zinks und Cadmiums schmelzen ebenso wie Antimontrisulfid, wenn sie im elektrischen Ofen erhitzt werden, leicht und erstarren beim Erkalten krystallinisch in den Formen, in welchen sie auch in der Natur vorkommen. Blei- und Antimonsulfid zerfallen bei längerer Dauer der Erhitzung, oder bei Anwendung stärkerer Ströme in sich verflüchtigenden Schwefel und das betreffende Metall.

Die Existenz intermediär entstehender, niedriger geschwefelter Sulfide liess sich bei diesen Versuchen nicht nachweisen. Zink- und Cadmiumsulfid sind dagegen ebenso wie Aluminiumsulfid in der Hitze des elektrischen Ofens beständig.

Cuprisulfid CuS geht unter dem Einfluss eines Stromes von 900 Ampère und 45 Volt schon in 3 Minuten völlig in Cuprosulfid Cu_2S über; wird das Erhitzen länger fortgesetzt, so verflüchtigt sich auch der Schwefel des Cuprosulfids unter Zurücklassung von metallischem Kupfer; das Auftreten eines niedriger geschwefelten Sulfids wurde dabei nicht beobachtet. Beim Erhitzen von Kupfersulfat unter den gleichen Bedingungen bleibt ebenfalls das reine Metall zurück. — Wenn Wismuthsulfid mit einem Strome von 300 Ampère und 50 Volt erhitzt wird, ist schon in 10 Minuten aller Schwefel aus dem zurückbleibenden Metall verschwunden. — Silbersulfid verliert unter der Einwirkung eines Stromes von gleicher Stärke zwar den grössten Theil seines Schwefels; aber auch durch einen Strom von 900 Ampère und 50 Volt werden dem sich dabei verflüchtigenden Metalle die letzten Spuren Schwefel noch nicht völlig entzogen. — Zinnmonosulfid verflüchtigt sich unter der Einwirkung eines Stromes von 900 Ampère und 50 Volt ohne Zersetzung, ist also auch gegen sehr hohe Temperaturen beständig. womit es sich an die Sulfide des Zinks, Cadmiums und Aluminiums anreiht. — Nickelsulfid NiS geht in der Hitze eines Stromes von 45 Ampère und 35 Volt in das Sulfür Ni_2S über, welches man durch Erhitzen eines Gemenges des Sulfats mit Kohle durch einen Strom von 35 Ampère und 35 Volt erhält, ohne dass länger andauerndes Erhitzen zu einem anderen Produkte führt. Unterwirft man aber das Sulfür der Einwirkung eines stärkeren Stromes, etwa von 900 Ampère und 50 Volt, so giebt es allmählich seinen Schwefel mit Ausnahme geringer, äusserst fest haftender Spuren ab, das zurückbleibende Metall nimmt dagegen Kohlenstoff auf. Das gleiche Verhalten zeigt Kobaltsulfid CoS, welches bei Erhitzen von Kobaltsulfat mit Kohle mittels eines Stromes von 45 Ampère und 35 Volt stets ohne Rücksicht auf die Erhitzungsdauer erhalten wird; es giebt nämlich unter der Einwirkung eines Stromes von 900 Ampère und 50 Volt unter Aufnahme von Kohlenstoff seinen Schwefel bis auf einen sehr geringen, aber sehr fest haftenden Rest ab.

Einen sehr praktischen Metallfällungsapparat für solche Fälle, in denen an der einen oder andren Elektrode pulverförmige Abscheidungen vorkommen, hat Thum (U. S. A. P. Nr. 588035) konstruirt. Auf dem geneigten Boden D' eines Bottiches D liegt die Kathodenplatte C, durch c und n mit der Elektricitätsquelle verbunden. Eine oder mehrere Anodenzellen B sind vermittelst der Flansche h und Stützen H in den Bottich eingehängt. Der Boden der Anodenzelle läuft demjenigen der Kathodenzelle parallel: er wird aus

Stäben L gebildet, welche mit ihren oberen Enden in eine der Seitenwände, unten in den Querstab K eingelassen sind. Boden und Seitenwände der Anodenzelle sind mit Filtertuch F bedeckt. Das zu elektrolysirende Metall a wird in Form von Barren oder Granalien in die Anodenzelle gebracht, mit einem Kontaktblocke A aus dem gleichen Metalle bedeckt und durch b und m in die Leitung eingeschaltet. An den tief liegenden Seiten der Zellenböden sind Räume vorgesehen, in welche man Sammeltröge G (für den Kathoden-

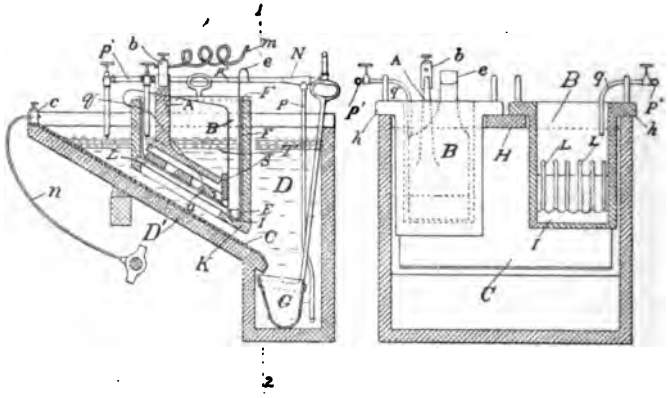


Fig. 184.

raum) und E (für den Anodenraum bei I) einsetzen kann. In diesen Trögen sammeln sich die Metallpulver, welche von den schrägen Böden hinabgleiten; die Schlämme können also ohne jede Betriebsstörung aus den Zellen herausgehoben werden. Eine Rohrleitung p, p', q mit eingefügtem Luftstrahlgebläse N sorgt für Aufrechterhaltung einer lebhaften Flüssigkeitscirkulation.

Um mit höheren Stromdichten arbeiten zu können, als sie gewöhnlich für zulässig befunden werden, empfiehlt Elmore folgende Arten der Laugencirkulation. (Engl. P. Nr. 5673 von 1896.)

Nach Fig. 185 werden zwischen hölzerne Rahmen A Platten B aus Metallen, welche von dem Elektrolyten oder seinen Zersetzungsprodukten nicht angegriffen werden, eingespannt. Besteht der Elektrolyt z. B. aus einer Sulfatlauge, so können die Platten B aus Blei oder aus mit Blei belegten Eisenblechen bestehen. Auf die Scheideplatten B legt man nun die kürzeren als Anoden dienenden Platten C des zu raffinirenden Metalles. Zum Abstützen der höher liegenden belasteten Metallbleche werden auf die Platten C kleine Stücke aus Gummi oder anderem isolirenden elastischen Materiale gelegt. Das Ganze wird mittels der Bolzen K und der Querbalken L

zu einer kompakten Säule zusammengefügt. Aus einem Bottich Q hebt man mittels der Centrifugalpumpe S und der Rohrleitungen R und D die Lauge bis oben auf die Elektrolysirsäule, in welche sie durch eine Oeffnung in der obersten Metallplatte einfliesst. Die einzelnen Platten sind nun derartig mit Lochungen versehen, dass der Elektrolyt den Apparat zickzackförmig durchfliessen muss, bis er durch die Rohrleitung E wieder dem Sammelbehälter zugeführt wird. Hier fällt die Lauge, um alle unerwünschten Flüssigkeitskontakte zu verhüten, in einen zweitheiligen Kipptrog O aus isolirendem Materiale. Der Zusammenhang des Laugenkreises erleidet hierdurch eine Unterbrechung.

Fig. 185.

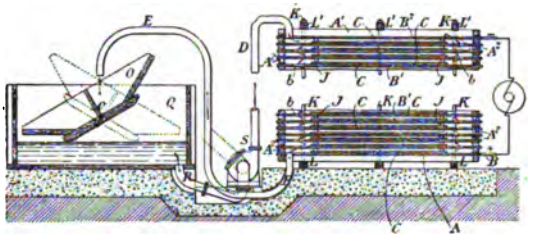


Fig. 186.

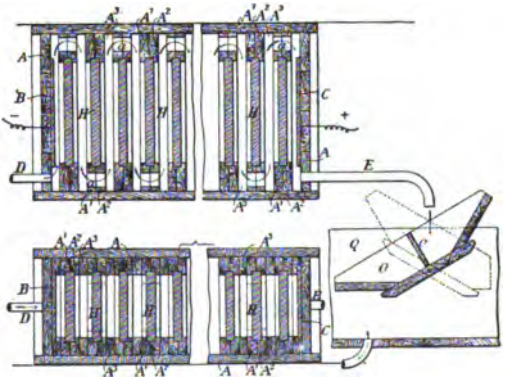


Fig. 187.

Während in diesem Apparate die Elektroden horizontal gelagert sind, beschreibt der Erfinder in den Skizzen 186 und 187 eine für vertikale Elektroden-Anordnung bestimmte Konstruktion. Hier fallen die Metallscheidewände, auf welchen im ersten Falle die Elektroden gelagert waren, fort. Platten H aus dem zu raffinirenden für die Flüssigkeitscirkulation erforderlichen Metalle bilden selbst die Scheidewände. Man klemmt diese Platten zwischen Holzrahmen A^1 und A^2 ein, zwischen die man zur Aufrechterhaltung der erforderlichen Zwischenräume noch die vertikal stehenden Leisten A^3 einsetzt. Die Verbindung dieses Systems mit der Stromquelle geschieht unter Vermittlung der Platten B, C, so dass wie beim ersten Apparate die Elektroden hintereinandergeschaltet sind. Durch die abwechselnd oben und unten in den Rahmen angebrachten Oeffnungen a wird die Lauge an den Elektroden an der einen Seite aufsteigend, an

der andern abfallend vorbeigeführt. Die sonstigen Zubehörtheile des Apparates sind dieselben wie bei dem zuerst beschriebenen.

Im vorigen Bande unseres Jahrbuches berichteten wir unter Zink kurz über ein Verfahren von Mond, Metalle neben Alkali und Chlor zu gewinnen. Mit Rücksicht auf ein inzwischen ertheiltes neues Patent, welches auf den ersten Blick einige Aehnlichkeit mit demjenigen von Mond zu haben scheint, mag es gestattet sein, die Beschreibung und Abbildung des letztern hier nachzuholen. Der Erfinder füllt eine Zelle *A*, welche das Amalgam *M* enthält, mit einer alkalischen Lösung des betreffenden Metalloxydes. Dem in dieser Zelle als Anode fungirenden Amalgame gegenüber bringt er eine Kathode an, welche aus einem Metallcylinder *B* besteht und in Drehung versetzt werden kann. Zwischen den in bekannter Weise durch eine äussere Leitung *E* verbundenen Elektroden findet eine Elektrolyse statt, indem das Natrium des Amalgames in die Lösung eintritt, während das Zink oder andere in Lösung befindliche Metalle auf der rotirenden Kathode abgeschieden werden. Die hierbei

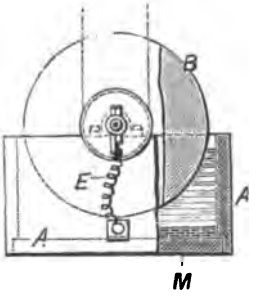


Fig. 188.

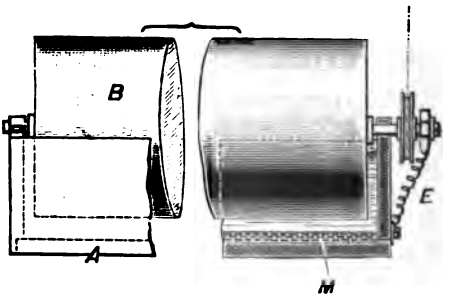


Fig. 189.

frei werdende elektrische Energie kann natürlich nutzbar gemacht werden; am besten benutzt man sie zur Reduktion des Arbeitsaufwandes bei der Elektrolyse von Alkali-Salzlösungen, wenn man jene Zelle direkt an die mit Quecksilberkathode arbeitende Alkali-Elektrolysirzelle anschliesst.

Wenn man wirklich darauf bedacht ist, die bei der Fällung von Metallen, wie Zink, Kupfer, Gold und Silber durch Alkalimetalle frei werdende Energie in Form von Elektricität zu gewinnen, so darf man den Apparat jedenfalls nicht so konstruiren, wie es Mond gethan hat. Man denke sich in einem Daniell-Elemente die Zinkanode direkt in die Kupfersulfatlösung eintauchend. Das Zink würde sich mit Kupfer bedecken und das Element würde keinen Strom liefern. Derselbe Fehler haftet der Mond'schen Zelle an.

Richards' (U.S.A.P. Nr. 591141) nun hat einen Apparat gebaut, der denselben Zweck erfüllen soll, wie der von Mond; und mit Richards' Apparate wird der Zweck auch wirklich erreicht. In einem dreizelligen Behälter sind die Anoden *H* in einer Chlornatrium- oder ähnlichen Salzlösung angeordnet, welche bei *j* zu- und bei *k* abfliessen kann. Durch ein in den Deckel *g* eingesetztes Rohr *m* führt man das Chlor ab. Die Kathode wird in dieser Zelle durch die am Boden des Gefässes ruhende Quecksilberschicht *b* gebildet, welche Natrium aufnimmt, um es in einer benachbarten Zelle wieder abzugeben, da hier das Amalgam gegenüber den Kathoden *C* die Anode bildet. *C* und *b* sind durch ein durchlässiges Diaphragma *e* von einander getrennt, damit man die zu fällende Lösung von einer Berührung mit den Anoden fern hält. Auf dem Amalgam hält man vielmehr eine Lösung desselben Metalles, welches aus dem Amalgame austritt. Handelt es sich z. B. um die Fällung einer Goldlösung, aus Cyanlaugen, so lässt man diese durch die Kathodenzelle oberhalb *e* fliessen, während man in dem Anodenraume unterhalb *e* eine Natriumcyanidlösung und in der Zelle *g* eine Chlornatriumlösung hält. Es hat sich als zweckmässig erwiesen, in dem Kathodenraume unter *e* die Lösung unter einem geringen Ueberdruck zu erhalten, um der Diffusion der obern Metallsalzlösung entgegenzuwirken. Zu diesem Zwecke ist ein Druckrohr *f* in die Wand dieser Zelle eingelassen.

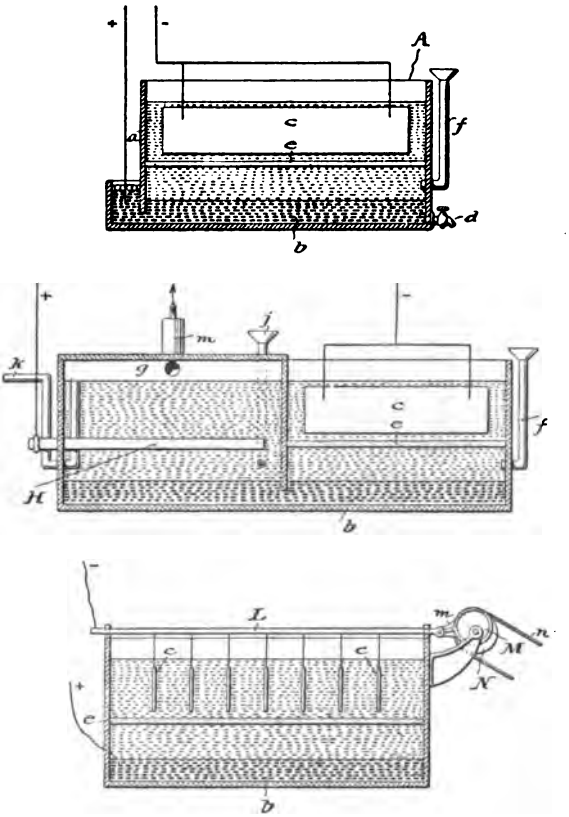


Fig. 190 bis 192.

Dass sich dieser Apparat ausser für die Goldgewinnung, die hier als Beispiel gewählt wurde, auch für die Fällung einer ganzen Reihe andrer Metalle eignet, deren Gewinnung sich vortheilhaft an diejenige der Aetzalkalien und des Chlores anschliessen könnte, bedarf nach dem Vorausgeschickten keiner Erörterung. Speziell für den letztern Fall müsste man in der Zelle unter *e* eine Aetzalkalistatt einer Alkalisalzlösung halten. Die zu zerlegende Alkalisalzlösung würde wie bisher in *g* Aufnahme finden, die zu fällende Lösung oberhalb *e*.

Inglis' Verfahren und Apparat (U. S. A. P. Nr. 596458) bezwecken die Gewinnung von Metallen unter Vermittlung der Produkte der Alkalisalzelektrolyse. In einen Tiegel aus nicht leitendem Materiale bringt er so viel des zu gewinnenden Metalles, dass der Boden zur Erleichterung des Kontaktes mit den Leitungen und dem zu verarbeitenden Metalloxyde davon bedeckt ist. Durch ein mitten in den Tiegel eingesetztes weites Rohr wird das Metalloxyd eingeführt, während der ganze Tiegel dann oder auch vor Einbringen des Oxydes mit geschmolzenem Chlornatrium gefüllt wird. In diese Schmelze tauchen Kohlestäbe als Anoden, während das Metall am Boden die Kathode bildet. Der Erfinder will mit einem so dichten Strome arbeiten, dass während des regelmässigen Betriebes keine äussere Erhitzung mehr nötig ist. (Bei Benutzung von Tiegeln aus nicht leitendem Materiale ist es überhaupt zweckmässig, jede äussere Erhitzung zu vermeiden. Man kann doch den Tiegel zu Beginn des Betriebes leicht auch elektrisch von Innen so weit erhitzen, dass nach Aufgabe der Beschickung die Elektrolyse sofort ohne Störung ihren Fortgang nimmt. Ref.). Die Zerlegung der Metalloxyde soll also sekundär durch das aus dem Kochsalze ausgeschiedene Natrium geschehen. Während der Elektrolyse wird das Kochsalz allmählich in Natriumoxyd übergehen; auch können sich Verbindungen des Natriumoxydes mit dem eingebrachten Metalloxyde bilden; doch wird deshalb die Elektrolyse nicht gestört werden. Für das Metall ist am Boden des Tiegels eine Abstichöffnung vorgesehen.

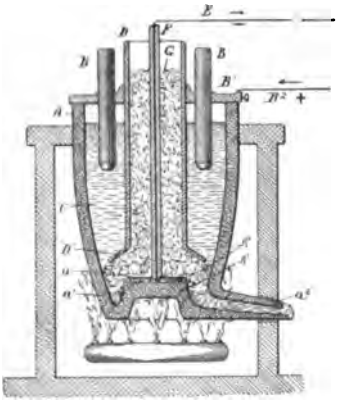


Fig. 193.

Aus einer alten vor etwa 10 Jahren zurückgewiesenen Patentanmeldung macht Walter in der Z. f. Elektrochemie (Bd. III, Heft 17) Mittheilungen, die wir nicht kürzen möchten. Wir verweisen daher auf das Original.

Ein sehr interessantes Verfahren zur Herstellung von Metallen, das in den meisten Ländern jetzt patentirt worden ist, wurde dem Referenten vor Kurzem in der chemischen Fabrik Th. Goldschmidt-Essen vorgeführt. Es handelt sich in diesem Falle um die Reduktion schwer reduzirbarer Oxyde und das Schmelzen der hierbei entstehenden Metalle, von denen einige, z. B. Chrom, bis vor 10 Jahren für fast unschmelzbar galten, durch die Reaktionswärme, ohne dass man von Aussen oder auf elektrischem Wege von Innen Wärme zuführt. Als Reduktionsmittel benutzt Goldschmidt Aluminium oder Magnesium. Dies wäre ja an sich nichts Neues, denn dass sich viele der schwer reduzirbaren Metalloxyde durch Aluminium und Magnesium sehr leicht reduziren lassen, ja dass eine derartige Reduktion oft sehr stürmisch verläuft, ist eine bekannte Thatsache, über welche uns besonders die eleganten Untersuchungen Cl. Winklers (Ber. d. d. chem. Ges. Bde. XXIII und XXIV) manchen werthvollen Aufschluss gegeben haben. Auch der Erfinder weist auf die Heftigkeit derartiger Reaktionen und die für eine technische Durchführung derselben damit entstehenden Schwierigkeiten hin, empfiehlt dann aber zur erfolgreichen Einleitung und Durchführung der Reaktionen ein Verfahren, das seiner Einfachheit wegen als eine der besten Erfindungen der neueren Metallurgie bezeichnet werden muss.

Nachdem das betreffende Oxyd mit Aluminium- oder Magnesiumpulver bezw. mit einer Legirung oder Mischung beider Metalle vermischt ist, wird die Mischung an einer Stelle, sei es durch eine Löthrohrflamme, ein angezündetes Magnesiumband oder durch eine besondere Zündmasse von hohem Wärmeleistungsvermögen auf die Reduktionstemperatur gebracht. Der Vorgang verläuft nun allmählich und ohne nennenswerthe Verluste.

Als Zündmassen verwendet Erfinder gepresste Körper aus Blei-, Baryum- und anderen Oxyden und Superoxyden mit Aluminium, Magnesium oder Gemischen beider Metalle.

Wenn wir auf dieses Verfahren, trotzdem es kein elektrometallurgisches ist, hier eingegangen sind, so waren wir dazu doch wohl berechtigt, da es die Elektrometallurgie ist, welche in dem Aluminium und Magnesium die Mittel liefert, solche Energiemengen auf so engen Raum zu konzentriren und in so kurzer Zeit unter genauester Kontrolle zur Wirkung zu bringen. Die nach Gold-

schmidt's Verfahren erreichbaren Temperaturen, obwohl noch nicht genau bestimmt, können sich mit denen des elektrischen Ofens gut messen, Chrom und Aluminiumoxyd werden leichtflüssig während der Reaktion.

Das Verfahren soll auch zum Schweissen und Löthen von Metallen Verwendung finden. Zu diesem Zwecke werden Mischungen aus Oxyden und Aluminium oder Magnesium um die zu verschweissenden oder zu verschmelzenden Metalltheile herumgepackt, so dass man derartige Arbeiten selbst an schwer zugänglichen Stellen, ohne von elektrischen Stromerzeugern abhängig zu sein, ausführen kann.

Zur Reinigung geschmolzener Metalle empfiehlt Gaucheron (D. R. P. Nr. 92806) Natriumcarbid.

Amerikanische Patente.

Mays, Reduktions-, Scheidungs- und Raffinirapparat. Nr. 574439.

Collins, Fällung von Aluminium. Nr. 577186.

Gooch, Aluminium. Nr. 578633.

Koneman, Fällung von Edelmetallen aus Cyanidlösungen. Nr. 578340 und 578341.

Cassel, Gold aus Erzen. Nr. 578720 u. 578721.

Hinman, Gold aus Erzen. Nr. 578746.

Goldschmidt, Metalllegierungen. Nr. 578868.

Hybinette, Scheidung von Nickel und Kupfer aus Erzen. Nr. 579111.

Wright, Amalgamator. Nr. 579211.

Haycraft, Verarbeitung von gold- und silberführenden Erzen. Nr. 579872.

Pearson, Aluminiumlegirungen. Nr. 580711.

Göpner u. Diehl, Fällung von Gold und Silber aus ihren Lösungen. Nr. 580683.

Hirsching, Verarbeitung von Gold- und Silbererzen. Nr. 581160.

Wright, Amalgamator. Nr. 581643.

Motz, Extraktion von Edelmetallen. Nr. 582077.

Schwabe, Niederschlagen von Metallen auf versilberte Gegenstände. Nr. 581775.

Austin, Amalgamator. Nr. 583354.

Deeble, Extraktion von Gold. Nr. 584627.

Smith u. Deakin, Metallfällungsapparat. Nr. 585051.

James, Verarbeitung silber- und goldführender Kupfererze. Nr. 584783.

Höpfner, poröse Metalle. Nr. 585559.

Webb, Edelmetalle aus Lösungen. Nr. 585492.

Burghardt u. Rigg, Zink und Kupfer aus Erzen. Nr. 585355.

Fletcher, Raffination von Kupfer. Nr. 586171.

Manhes, Nickel. Nr. 586289.

Brewer, sulfidische Zinkerze. Nr. 586159

Burfeind, Gold- und Silbererze. Nr. 587179.

Turner, sulfidische Silbererze. Nr. 587128.

Hulin, Legirungen zur Herstellung von Elektroden. Nr. 587829.

Mohr, Verarbeitung sulfidischer Erze. Nr. 588076.

Balbach, elektrolitischer Apparat. Nr. 588524.

Rhodes, Scheidung von Edelmetallen aus Erzen. Nr. 588476.

Westmann, Scheidung von Edelmetallen aus Erzen. Nr. 588204.

Elmore, Raffination von Metallen. Nr. 589251 u. 589252.

de Chalmot, Siliciumlegirung. Nr. 589415.

Crooke, Kupfersulfide. Nr. 589967.

Wolterock, Gewinnung von Eisen aus Weissblechabfällen. Nr. 589915.
Brown, Chlorationsverfahren. Nr. 589999.
Thacher, Amalgamationsverfahren. Nr. 590504.
Westmann, Reduktion von Eisenschwamm. Nr. 590925.
Soden, Verarbeitung von Erzen. Nr. 590673.
Brown, Verarbeitung von Erzen. Nr. 590801.
Barker, Zinkelektrode. Nr. 593188.
Emmens, Zink aus Zinkerzen. Nr. 594611.
Ashcroft, Vorbereitung von Zinkerzen. Nr. 595513.
Inglis, Metalle aus Erzen. Nr. 596458.

Deutsche Patente.

Sinding-Larsen, Verfahren zur Metallgewinnung. Nr. 91002.
Oppermann, Apparat zur Amalgamation mittels Quecksilberdampf. Nr. 91003.
Burghardt, Verfahren zur Reinigung ammoniakalischer Zinklaugen. Nr. 91124.
Thompson, Nickelsulfid aus nickelhaltigen Rohsteinen. Nr. 91288.
Hoepfner, elektrolytische Zinkgewinnung. Nr. 91513.
Biewend und Akt.-Ges. für Zinkindustrie, Zink aus zinkhaltigen Gasen. Nr. 91896.
Schneider, Gewinnung von Blei und Zink. Nr. 91898.
Hasse, Silber aus silberhaltigen Anodenschlämmen. Nr. 91899.
Rösel, Bleiraffination. Nr. 92022.
Siemens & Halske, Extraktion von Metallen. Nr. 92023.
Akt.-Ges. f. Zinkindustrie vorm. W. Grillo, Abscheidung von Metallen aus ihren Schwefelverbindungen. Nr. 92243.
Rawson, Bad zur Zinkfällung. Nr. 92244.
Fischer u. Penney, Amalgamator. N. 92365.
Turner, Behandlung von silberhaltigen sulfidischen Erzen. Nr. 92805.
Frasch, Gewinnung von Gold, Silber, Platin u. dergl. aus ihren natürlichen Ablagerungen. Nr. 93178.
Longridge u. Holloway, Gold aus goldhaltigen Antimonerzen. Nr. 93703.
Aschermann, Reduktion von Chrom. Nr. 93744.
Hadfield, Legirung von Eisen, Mangan und Nickel. Nr. 93943.
Aschermann, Gewinnung von Metallen und Metalllegirungen. Nr. 94405.
Apitz, Verarbeitung zinn-, antimon- und arsenhaltiger Erze. Nr. 94506.
Liebmann, Berylliumlegirungen. Nr. 94507.
de Mayol de Lupe, Gewinnung von Kupfer. Nr. 94509.
Feit, gold- und silberreiches Blei aus ärmerem Blei. Nr. 94740.
von der Linde, Einbinden von Zinnoxyd. Nr. 94741.
Peniakoff, Doppelsulfiden des Aluminium. Nr. 94845.
Rösel, Verarbeitung von Legirungen. Nr. 95194.
Mond, Apparate zur Behandlung von Nickelerzen. Nr. 95417.
Schwarz & Weishut, Gewinnung von Ferromangan. Nr. 95443.
Dupré, Gold und Silber aus Erzen. Nr. 95444.
Huntington & Heberlein, Röstreaktionsverfahren für Schwefelbleierze. Nr. 95601.
Frank, Gewinnung von Zink und Alkalien. Nr. 95720.

Englische Patente.

James & Norris, Extraktion von Edelmetallen aus Erzen. Nr. 23492 von 1895.
Andreoli, elektrolytische Fällung von Gold, Silber und anderen Edelmetallen. Nr. 23459 von 1895.

Oppermann, Apparat zur Amalgamation von Golderzen. Nr. 1469 von 1896.

Placet, Behandlung von Eisen und Stahl und Herstellung von Legirungen. Nr. 203 von 1896.

Deeble, Goldextraktion. Nr. 13954 von 1896.

Longridge und Holloway, Verschmelzen goldhaltiger Antimonerze. Nr. 303 von 1896.

Fullerton und King-Church, Legirungen. Nr. 2858 von 1896.

Emmens, Zink aus blendischen Erzen. Nr. 4422 von 1896.

Wallace u. Castell-Evans, Metalle aus Erzen. Nr. 2931 von 1896.

Torres, Extraktion von Gold, Silber und anderen Metallen aus Erzen. Nr. 3086 von 1896.

Elmore, Apparat zur elektrolytischen Raffination von Metallen. Nr. 5673 von 1896.

Dieffenbach, elektrolytische Gewinnung von Zink und Alkalien. Nr. 25804 von 1896.

Wohlwill, Herstellung von chemisch reinem Gold. Nr. 7783 von 1896.

James, elektrolytische Fällung von Gold und Silber aus Cyanidlösungen. Nr. 1535 von 1897.

Webb u. Thoms, elektrolytische Fällung von Metallen. Nr. 1657 von 1897.

Vivian, Edelmetalle. Nr. 8967 von 1896.

Aschermann, Legirungen und reine Metalle. Nr. 859 von 1897.

Edwards, Metallscheidung. Nr. 10941 von 1896.

Zerener, Fällung von Edelmetallen aus Cyanidlösungen. Nr. 12255 von 1896.

Frölich, Extraktion von Metallen. Nr. 13371 von 1896.

Bull, Legirungen. Nr. 12328 von 1896.

Buce-Fraser, Extraktion von Gold. Nr. 9524 von 1896.

Parnacott, Legirungen. Nr. 14006 von 1896.

Street, Herstellung von Chrom- und ähnlichen Legirungen. Nr. 13111 von 1896.

Ganelin u. Block, Scheidung von Blei- und Blei-Zink-Erzen. Nr. 4179 von 1897.

Baron, Kupfer-Eisenlegirung. Nr. 4202 von 1897.

Noad u. Agate, Gewinnung von Kupfer aus Erzen. Nr. 8873 von 1897.

Street, Schmelzen von Chrom und ähnlichen Metallen. Nr. 12467 von 1896.

Ashcroft, Behandlung zinkhaltiger Erlaugen zur Zinkoxydgewinnung. Nr. 16312 von 1896.

Gooch, Aluminium. Nr. 6151 von 1897.

Mohr, Scheidung Zink von Blei. Nr. 13169 von 1896.

Vautin, Herstellung von Metallen. Nr. 16685 von 1896.

Göpner u. Diehl, Gold und Silber aus ihren Lösungen. Nr. 17493 von 1896.

von der Linde, Verschmelzen von Zinnoxyd. Nr. 11602 von 1897.

Claus, Gold und Silber aus Zinn- und Antimonerzen. Nr. 13641 von 1896.

Höpfner, poröse Metalle. Nr. 17671 von 1896.

Brewer, Chlorzink, Natriumsulfat und andere Produkte. Nr. 17839 von 1896.

Ashcroft, Verarbeitung von Zinkerzen. Nr. 11076 von 1896.

Turner, Verarbeitung zinkführender sulfidischer Erze. Nr. 17299 von 1896.

Huntington und Heberlein, Behandlung von Bleierzen. Nr. 3795 von 1897.

Cowper-Coles, Fällung von Metallen auf cylindrischen Gegenständen. Nr. 17608 von 1896.

Thomas, Ausscheidung von Arsen aus Kupfer. Nr. 17941 von 1896.

Bowick, Gewinnung von Edelmetallen. Nr. 15569 von 1897.

Tucker und Hughes, Ferronatriumlegirungen. Nr. 14222 u. 14223 von 1896.

Marino, Gewinnung von Metallen und Metalllegirungen. Nr. 17776 von 1896.

Canning, Elektroden für Nickelfällung. Nr. 28288 von 1896.

Ketchum, Verarbeitung sulfidischer Erze. Nr. 24121 von 1897.
Stratfield, Metalle aus Erzen. Nr. 3303 von 1897.
Marcus, Metalllegierungen. Nr. 28361 von 1896.
Dumoulin, Fällung von Metallen. Nr. 2709 von 1897.

C. Metallbearbeitung.

Galvanoplastik und Galvanostegie.

1. Formen für Galvanoplastik.

Um Chromleimformen für galvanotechnische Zwecke haltbarer zu machen, sollen dieselben nach einem im D. R. P. Nr. 91 900 und der Zeitschr. f. Elektrochemie **4.** S. 301 beschriebenen Verfahren mit einer stützenden Hinterlage versehen werden.

Nussbaum's Verfahren zum Ablösen galvanoplastischer Niederschläge von Modellen durch Druckflüssigkeiten, vgl. D. R. P. Nr. 91 146 und Zeitschr. f. Elektrochemie **3.** S. 460.

2. Herstellung von Blech, Band, Draht und Stäben.

Zur Herstellung von Blattgold auf elektrolytischem Wege schlägt J. W. Swan auf einer dünnen, polirten Kupferplatte in einem passenden Bade eine dünne Goldschicht nieder, bringt dann die Platte in Eisenchloridlösung oder in Salpetersäure, worin sich die Kupferunterlage löst. Das Gold bleibt dabei als dünnes, zusammenhängendes Häutchen zurück. Man kann so Blattgold erzeugen, welches weniger als 0,0001 mm Dicke hat und das Licht durchscheinen lässt. L'Électricien XII, 1896, 173 nach Moniteur industriel.

Das Einrahmen von Glasplatten bei der Kunstverglasung, auch von anderen mosaikartigen Gefügen geschieht nach Patenten von Ewen (Engl. P. Nr. 16 547 und 16 579 von 1897) und Winslow (U. S. A. Nr. 26 255), indem man die zu vereinigenden Stücke lose in dünne Drähte oder Blechstreifen fasst und Anoden aus dem für den Rahmen gewünschten Metalle in geeigneten Bädern gegenüber hängt. Es wird als zweckmässig empfohlen die Anode auch aus Metallstreifen von dem zu vervollständigenden Rahmen ähnlicher Form, herzustellen. Werden nun die dünnen Rahmen zu Kathoden gemacht, so lagert sich auf ihnen Metall ab, welches aber beim Anwachsen über die Fläche der Glasplättchen weit genug übergreift, um diese nun sicher einzufassen.

3. Darstellung von Metallkörpern.

Die Schwierigkeiten, ähnlich wie in Kupfer, so auch in Stahl Druckplatten, Prägestempel u. dgl. auf elektrochemischem Wege

herzustellen, scheint Rieder überkommen zu haben. Das Verfahren wurde eingehend in der Zeitschr. f. Elektrochemie (**4.** S. 139) besprochen, so dass wir hier nur noch ganz kurz darauf zurückzukommen brauchen, um gleichzeitig eine damals noch fehlende Skizze des von Rieder benutzten Apparates zu ergänzen.

Rieder bildet das Relief des zu vervielfältigenden Gegenstandes in Gyps oder anderem flüssigkeitsdurchlässigen Materiale so nach, dass der Abdruck am Ende einer mehrere Centimeter langen Gypssäule *E* liegt. Letztere wird, den Abdruck nach oben, in eine isolirende von dem Deckel *d* getragene Hülle *c* gesteckt, so dass ihr Boden in einen Elektrolyten *e* taucht; sie saugt sich nun mit Flüssigkeit voll. Die zu gravirende Stahlplatte *A* legt man auf den Bildstock und schaltet sie als Anode einer Kathode *K* gegenüber in einen passenden Stromkreis ein. An den Berührungsstellen von *A* und *E* löst sich Metall, durch die eigene Schwere wird das Stahlstück nachsinken und dieser Vorgang solange andauern, bis der Prozess durch Abnehmen des Stahlstückes oder Ausschaltung des Stromes unterbrochen wird.

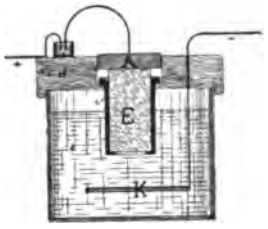


Fig. 194.

Wyle und Grant beschreiben eine Vorrichtung zum Niederschlagen von Kupfer auf Zeugdruckwalzen (Engl. P. Nr. 8326 von 1896). Um eine centrale Anode sind die als Kathode dienenden Walzen konzentrisch so angeordnet, dass sie sich einmal um ihre eigenen Axen, dann aber gleichzeitig um die centrale Anode drehen.

Elmores Apparat zur Herstellung von Röhren sehr geringer Durchmesser findet sich in der Zeitschr. f. Elektrochemie **4.** S. 370 abgebildet.

4. Herstellung von Metallüberzügen.

Ash und Weldon (Engl. P. Nr. 2327 von 1896) wollen nicht leitende Substanzen dadurch für die Annahme galvanischer Ueberzüge vorbereiten, dass sie erstere in ein Gemisch folgender Lösungen A und B eintauchen:

Lösung A: Silbernitrat und Kaliumnatriumtartrat zu gleichen Theilen in Wasser unter Zusatz von wenig Alkohol.

Lösung B: Silbernitrat in Ammoniak.

Vor dem Eintauchen sollen die Gegenstände mit einem geeigneten Lack überzogen werden, wenn dieselben aus hoch porösen, viel Flüssigkeit absorbirenden Stoffen bestehen.

Wirth bereitet Holz für galvanische Ueberzüge dadurch vor, dass er es in Wachs, Paraffin und ähnlichen Substanzen kocht, bis alle Feuchtigkeit und gasförmigen Einschlüsse ausgetrieben sind, dann graphitirt, Engl. P. Nr. 5263 von 1896.

Eine einfache und doch sinnreiche Vorrichtung, mit Metallen zu überziehende Gegenstände durch ein langes Bad zu bewegen, an dessen einem Ende sie eingehängt werden, um am anderen Ende

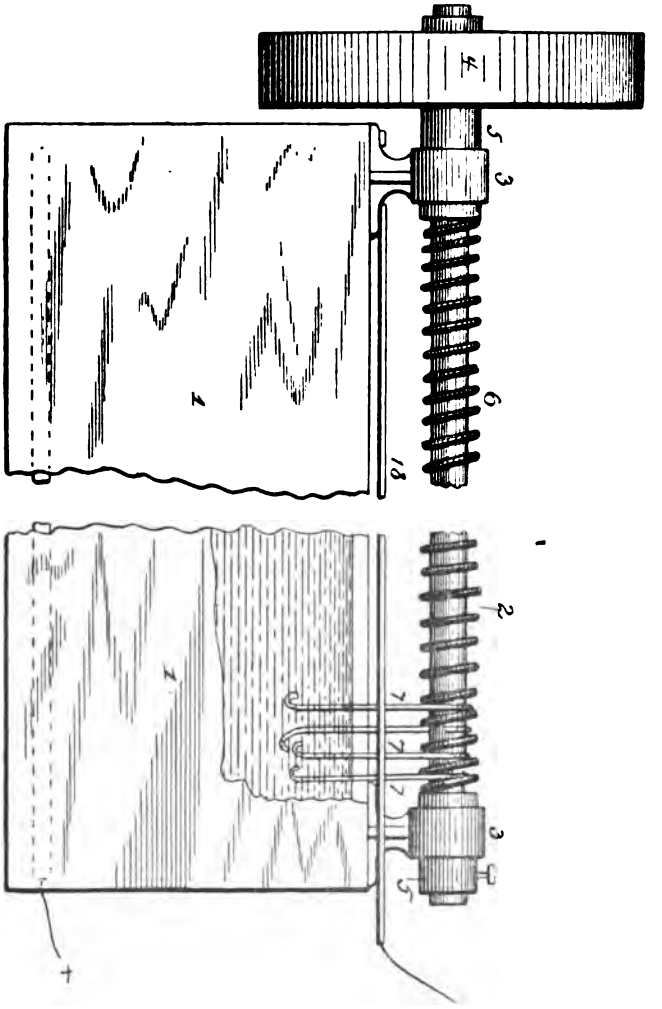


Fig. 195.

herausgenommen zu werden, hat Bossard konstruirt (U. S. A. P. Nr. 587 782). Er führt über den Niederschlagsbottich eine mit

Schraubengewinde versehehe Welle, welche die an Haken hängenden Metallgegenstände bei ihrer Umdrehung gerade durch das Bad zieht.

Auf eine andere Konstruktion desselben Erfinders (U. S. A. P. Nr. 586 894) können wir hier leider nicht näher eingehen, obwohl sie alle Beachtung verdient. Die umfangreiche Beschreibung und die vielen Einzelskizzen würden mehr Raum beanspruchen, als der Rahmen dieses Berichtes gestattet. Es handelt sich in diesem Falle um einen ringförmigen Trog, in welchem die zu überziehenden Gegenständen an einem Karoussel hängend so lange zwischen zwei Anodenreihen hindurchgeführt werden, bis sie mit einer hinreichend starken Metallschicht bedeckt sind.

Die für diese und ähnliche Apparate bestimmten Haken zum Aufhängen der zu überziehenden Waaren bilden den Gegenstand des U. S. A. P. Nr. 579 124.

Wenig Bemerkenswerthes bietet eine Vorrichtung (Wright, Engl. P. Nr. 490 von 1897) zum Einspannen von Röhren, zwischen zwei drehbar angeordneten Schreiben, zu dem Zwecke, eine grössere Anzahl der zu verzinkenden Röhren innerhalb eines elektrolytischen Bades in drehender Bewegung zu erhalten.

Beschreibung und Abbildungen von Heathfield und Rawson's Apparaten zum Verzinken kleinerer Gegenstände nach dem Engl. P. Nr. 19 828 und 25 002 von 1895 in Zeitschr. f. Elektrochemie **3.** S. 458; von Cowper-Coles Apparat zum Verzinken von Röhren nach dem Engl. P. Nr. 17 608 von 1896 in Zeitschr. f. Elektrochemie **4.** S. 371.

Abbildungen und Beschreibung von Rawson's Apparat zum Ueberziehen von Drähten nach seinem Engl. P. Nr. 6066 von 1896 finden sich in der Zeitschr. f. Elektrochemie **4.** S. 370.

Snyders Bürste zum Ueberziehen grofser Metallkörper mit anderen Metallen (Engl. P. Nr. 25 360 von 1896), Zeitschr. f. Elektrochemie **4.** S. 416.

Deutsche Patente.

Elektra, Galvanoplastische Anstalt, Feith & Flöck, Trommel zur Erzeugung elektrolytischer Metallniederschläge. Nr. 90772.

Nussbaum, Verfahren zum Ablösen elektrolytischer Niederschläge. Nr. 91146.

Poore, Vorrichtung zur Elektrolyse. Nr. 91515.

Wachwitz, Plattiren von Aluminium. Nr. 91535.

Rauscher, Herstellung galvanoplastischer Formen. Nr. 91900.

Jordis, Abscheidung v. Metallen. Nr. 92132.

Jordis, elektrolytisches Dekapirverfahren. Nr. 92560.

v. Helmolt, Porzellangefässe. Nr. 92707.

Lechler, Dichtungsring mit galvanisch hergestelltem Metallbelag. Nr. 93280.

Lismann, Carbonatüberzug auf Kupfer und Kupferlegirungen. Nr. 93543.

Allfeld, Metallüster auf Glas. Nr. 94862.
Rieder, Nachbilden von Reliefs. Nr. 95081.
Rieder, Nachbilden von Druckplatten. Nr. 95414.
Höpfner, Silberbeschläge mit Metallen zu überziehen. Nr. 95721.
Krüger, Herstellung elastischer Körper. Nr. 95761.
Preschlin, Ueberziehen von Draht. Nr. 95762.
Elmore, Herstellung von Röhren. Nr. 95857.

Amerikanische Patente.

Winslow, Einrahmen von Glas. Nr. 574843.
Bossard, Elektrodenhaken. Nr. 579124.
Davies und Thomas, Vorbereitung von Metallblechen. Nr. 580210.
Conchar, Metallfällapparat. Nr. 580451.
Bossard, Metallfällapparat. Nr. 587782.

Englische Patente.

Langhans, Herstellung elektrolytischer Ueberzüge von Erdmetalloxyden. Nr. 24546 von 1895.
Hartly, Bürsten. Nr. 2334 von 1896.
Heathfield & Rawson, Galvanisirververfahren. Nr. 24703 von 1895.
Heathfield & Rawson, elektrolytischer Apparat. Nr. 25002 von 1895.
Cowper-Coles, Leitungen. Nr. 842 von 1896.
Ash und Weldon, Vorbereitung nicht metallischer Substanzen. Nr. 2327 von 1896.
Heathfield & Rawson, elektrolytischer Apparat. Nr. 19828 von 1895.
Rawson, Herstellung elektrolytischer Ueberzüge auf Draht. Nr. 6069 von 1896.
Wylie und Grant, Kupferfällung auf Druckwalzen. Nr. 8326 von 1896.
Politzer, Verfahren zum Schützen metallischer Flächen. Nr. 10864 von 1896.
Snyder, Herstellung metallischer Ueberzüge. Nr. 25360 von 1896.
Elektra, Galvanoplastische Anstalt, H. Veith & A. Floeck, Erzeugung galvanischer Niederschläge. Nr. 11730 von 1896.
The improved electric glow lamp syndicate, Metallniederschläge auf Silberüberzügen. Nr. 9656 von 1896.
Marks, Galvanoplattirapparat. Nr. 2470 von 1897.
Davies und Thomas, Vorbereitung von Metallblechen. Nr. 11245 von 1896.
Honhorst und Lloyd, Metallüberzüge auf Blechen. Nr. 10517 von 1897.
Elmore, elektrolytische Herstellung von Röhren. Nr. 7222 von 1896.
Bossard, Metallfällapparat. Nr. 17092 von 1897.
Burnie und Lougher, Kupferüberzüge auf Eisen. Nr. 29251 von 1896.
Wright, Metallniederschläge auf Rohren. Nr. 490 von 1897.
Alexander, Metallüberzüge. Nr. 11624 von 1896.
Ewen, Einrahmen von Glas. Nr. 16547 und 16579 von 1897.

Anorganische Verbindungen.

1. Einfache Verbindungen der Metalloïde und Metalle.

Hydride.

Zur Gewinnung von Stickstoffverbindungen aus Luft will Nithack (D. R. P. Nr. 95532 vom 18. Juli 1896) die schon von Davy beobachtete Reaktion, dass bei der Elektrolyse lufthaltigen

Wassers an der Kathode Ammoniak, an der Anode Salpetersäure entsteht, durch Arbeiten unter hohem Druck verwerthbar machen. Der für diesen Zweck konstruirte Apparat ist ausser in dem Originale ausführlich auch in der Zeitschrift für Elektrochemie **4.** 417 unter Beigabe von Abbildungen beschrieben.

Ein in Bezug auf Wärme- und Arbeitsaufwand aller Voraussicht nach ziemlich sparsam arbeitendes Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak wurde von Mehner (D. R. P. Nr. 92810) angegeben. (Vergl. auch dessen Verfahren zur Herstellung von Cyaniden S. 338.)

In dem ersten Theile seines neuen Verfahrens bedient sich der Erfinder der an sich bekannten Darstellung von Cyaniden aus Alkali oder Erdalkali (oder deren Carbonaten), Kohle und Stickstoff in einem elektrischen Schachtofen (siehe die englische Patentschrift Nr. 6621 vom Jahre 1894 und Ber. d. d. chem. Ges. XXIII, 3388), indem er dessen allmählich nach unten sinkenden Beschickung aus Kohle und Alkalien oder Erdalkalien die Luft von oben zuführt. Die Gase werden aber gemäss der Erfindung sammt den gebildeten Cyaniddämpfen hinter der Zone der Elektroden, also noch innerhalb oder dicht unterhalb der Zone höchster Hitze abgeführt und in einen gegen Luftzutritt gesicherten Kühler geleitet, der mit Kohle oder Koks aufgefüllt ist, in welchem sich die Cyaniddämpfe verdichten. Leitet man dann Wasserdampf in den Kühler, wozu dieser an geeigneter Stelle mit Dampfeinlass versehen ist, so wird das Cyanid in Ammoniak und Carbonat zerlegt; ersteres entweicht durch einen hierzu vorzusehenden Abzug, letzteres bleibt im Gemisch mit der Kohle zurück und dient als frische Beschickung für den Reaktionsofen. Zweckmässig ordnet man den Verdichter oberhalb des Reaktionsofens an, so dass man die wie beschrieben erhaltene Beschickung durch ihre Eigenschwere in den Ofen einfallen lassen kann.

Die Rohstoffe zur Ammoniakbildung sind sehr billig; kostspielig ist nur die Wärme, welche grösstentheils als elektrische Energie zugeführt wird. Nun ist der zur Temperaturerhöhung nöthige Energiebedarf des Kohlenstoffes bei hoher Temperatur gegenüber der niederen sehr gross, wie aus dem seit H. F. Weber bekannten Gang der spezifischen Wärme folgt (Ostwald, Allg. Chemie, 1. Aufl., Bd. I, S. 761). Indem die sehr heissen Produkte der Reaktion über den vorgelegten Koks geleitet werden, wird dort die mitgeführte Wärme zurückgelassen und der Koks kann nach dem Gegenstromprinzip bis nahe an die Reaktionstemperatur vorgewärmt werden, wenn man dafür sorgt, dass der zunächst vom heissen Gasstrom getroffene Theil des Koks oberhalb der Verdichtungstemperatur der Cyanide bleibt

und bereits mit regenerirtem Carbonat beladen ist, während die Verdichtung des Cyanids und seine Zersetzung zu Carbonat und Ammoniak erst in den entfernteren Theilen der Vorlage stattfindet.

Oxyde.

Die Herstellung künstlicher Rubine haben Gin und Leleux (D. R. P. Nr. 93308) patentirt erhalten. Sie erhitzen ein Gemisch von Aluminium- und Chromoxyd im elektrischen Lichtbogenofen. In dem Heizraume selbst entsteht eine, nach der Abkühlung schwammige, ungleichmässig krystallisirte Masse. Die Wände der Hohlräume aber sind mit blättrigen Krystallen von rother oder violetter Farbe besetzt. Der übrige Theil der Masse besteht aus verworrenen grünen

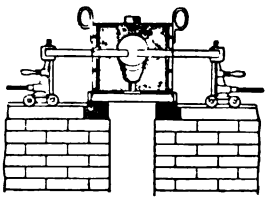


Fig. 196.

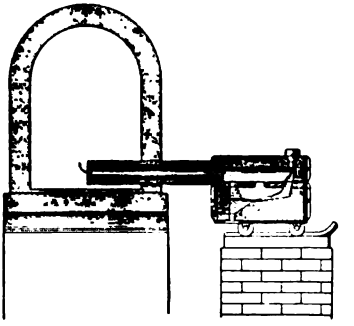


Fig. 197.

Krystallen. Dadurch, dass man die elektrische Erhitzung längere Zeit andauern lässt, wird die geschmolzene Thonerde und Thonerdechromit schnell verdampft und durch Einwirkung auf diesen Dampf werden die Rubine in Form von grossen Rhomboederkrystallen gebildet. Zu diesem Zwecke ist der Ofen (Fig. 196 und 197), in welchem das Schmelzen und Verdampfen bewirkt wird, mit einem vom Ofendeckel ausgehenden und in eine Kondensationskammer mündenden Rohr aus feuerbeständigem Material versehen. Die aus der im Schmelzraum dieses Ofens enthaltenen flüssigen Masse entwickelten Dämpfe sublimiren an der Wandung des Rohres und der Kondensationskammer. Man erhält ohne Weiteres nur mikroskopischen Staub, aber man veranlasst die schnellere Bildung von grossen Krystallen, indem man eine mineralisirende Wirkung eintreten lässt. Dies geschieht in der Weise, dass man in der Längsachse des Rohres eine Mischung von feuchter Luft und Chlorwasserstoffsäure unter geringem Druck eintreten lässt, die die Bildung grosser rother Krystalle an der Wandung des Rohres hervorruft. Der Ofen besitzt zwei

Elektrodenpaare, von denen das eine zum Schmelzen des Materials und das andere die Verdampfung desselben bewirkt. Man kann Rubinspinelle herstellen, wenn man im Ofen die genannten Stoffe durch eine Mischung von wasserfreier Thonerde und kaustischer Magnesia ersetzt.

Bei dem Verfahren von Goldschmidt (siehe Metalle), fällt eine Schlacke ab, welche mindestens denselben Zweck erfüllen wird, wie das Produkt von Gin und Leleux.

Aus den Luckow'schen Patenten, welche wir noch unter den Salzen (S. 340) näher besprechen werden, sind die folgenden Vorschriften für die Herstellung von Bleisuperoxyd und Kupferoxyd angegeben.

Bleisuperoxyd. Als Elektrolyt dient die $1^1/_2$ prozentige wässerige Lösung einer Mischung von 99,5 Gewichtstheilen Natriumsulfat mit 0,5 Gewichtstheilen Natriumchlorat. Der Elektrolyt ist mit Schwefelsäure schwach angesäuert. Die Anode besteht aus Weichblei, die Kathode aus Hartblei. Die Stromspannung ist 2,8 Volt. Die Stromdichte ist 0,2 Ampère pro qdm. Während der Elektrolyse wird Wasser und zwecks Erleichterung der Reaktion vorsichtig Luft zugeführt.

Kupferoxyd. Als Elektrolyt dient die zweiprozentige wässerige Lösung einer Mischung von 95 Gewichtstheilen Natriumborat mit 5 Gewichtstheilen Natriumchlorid. Der Elektrolyt ist schwach alkalisch. Die Elektroden bestehen aus Kupfer. Die Stromspannung ist 2 Volt. Die Stromdichte ist 0,5 Ampère pro qdcm. Während der Elektrolyse wird Wasser und zwecks Erleichterung der Reaktion vorsichtig Luft zugeführt.

Auch Zinnoxyd und andere, vielleicht noch als Farbstoffe, zu Oxydations- oder anderen Zwecken sich brauchbar erweisende, unlösliche Oxyde lassen sich in analoger Weise herstellen.

Salom muss über reine Bleierze verfügen, wenn er folgendes ihm in Amerika patentirte Verfahren (U. S. A. P. Nr. 588883) ausführen will. Das Erz wird an der Kathode zu Blei reduzirt, welches nun durch oxydirendes Rösten in Glätte und Mennige übergeführt wird.

Schliesslich mag hier noch ein Verfahren Erwähnung finden, Stoffe durch elektrolytische Fällung von Oxyden auf der Faser wasserdicht zu machen. Man zieht die Gewebe angefeuchtet zwischen Metallwalzen hindurch, welche als Elektroden in einen ausreichenden Stromkreis eingeschaltet sind. Die Anoden-Walzen sind aus Aluminium, Zinn oder anderem oxydirbaren Metalle, die Kathoden-

Walzen aus beliebigem anderen Metalle hergestellt. Man lässt nun den Strom so lange durch das mit entsprechender Geschwindigkeit zwischen den Walzen sich bewegende Zeug gehen, dass sich die zum Wasserdichtmachen nöthige Menge Aluminium- oder Zinnoxyd in dem Stoffe niedergeschlagen hat. Engl. P. Nr. 8323 von 1896; Electro-Waterproofing & Dye Fixing Company.

Carbide.

Die meisten der für die Herstellung von Calciumcarbid empfohlenen Verbesserungen beziehen sich auf elektrische Oefen, die wir unter den elektrothermischen Vorrichtungen schon besprochen haben. Es mögen dann noch einige Rezepte für die Beschickung von Carbidöfen, vorwiegend Flussmittel betreffend, kurz erwähnt sein:

Blum empfiehlt folgendes eigenartige Gemisch: 22 Raumtheile trocken gelöschten Kalk, 8 Raumtheile Kohle, 4 Raumtheile eisenhaltiges Bleierz (die Patentschrift sagt „plumbago", was auch Graphit heissen kann; doch da dieser Zusatz als „Flussmittel" dienen soll, so ist wohl Bleierz gemeint), $^1/_2$ Raumtheil Pottasche, alles pulverisirt. U. S. A. P. Nr. 589592.

Heath's Mischung besteht aus: 9 Theilen (es ist nicht gesagt ob Raum- oder Gewichtstheile) gebranntem Kalk, 4 Theilen Kohlen, 16 g Natrium- oder Kaliumchlorid per Kilogramm der vorstehenden Mischung.

Eine von Eldridge, Clark und Wambaugh empfohlene Mischung besteht aus 72 Raumtheilen gebranntem Kalk, 40 Raumtheilen Kohlenstoff, 4 Raumtheilen Soda und 1—8 Raumtheilen Borax. U. S. A. P. Nr. 571084.

Colberg, Serret und Amigo wollen das zur Calciumcarbidgewinnung bestimmte Oxyd-Kohle-Gemisch in einem mittels Acetylen erhitzten Ofen auf die Reduktions- und Schmelztemperatur bringen. Dass sich die für die Carbidbildung nöthige Temperatur auch ohne den elektrischen Ofen erzeugen lässt, daran zweifeln wir nicht nur nicht, sondern wissen, dass dies bereits erwiesen ist. Aber weder Acetylen als Brennstoff, noch der in der engl. Patentschr. Nr. 16398 von 1897 beschriebene, praktisch ganz unmögliche Ofen der Erfinder wird diese Frage lösen, wenn sie nicht beim Erscheinen dieses Berichtes auf anderem Wege schon gelöst ist.

Ueber die gleichzeitige Gewinnung von Calciumcarbid und Phosphor haben wir schon unter „Phosphor", S. 265, berichtet.

Jacobsen will die Calciumcarbidfabrikation mit der Gewinnung von Schwefel, werthvolleren Schwefelverbindungen und Erd-

alkalihydroxyden verbinden, indem er die entsprechenden Sulfate, Sulfide und dergl., gemischt mit Kohle, elektrisch erhitzt. D. R. P. Nr. 77168.

Die Berichte über neu gegründete und neu zu gründende Calciumcarbidfabriken sind mit der nöthigen Vorsicht aufzunehmen, denn überall findet man kleinere oder grössere Versuchsanlagen, deren Leistungsfähigkeit meist übertrieben wird.

Die elektrochemischen Werke zu Rheinfelden wollen einen Theil ihrer Kraft auch für die Carbidfabrikation ausnutzen.

Eine Augsburger Gesellschaft will in Ober-Bayern eine auf eine Tagesproduktion von 10 Tonnen berechnete Anlage einrichten.

Die „deutsche Carbid- und Acetylengesellschaft", Gesellschaft mit beschr. Haftung zu Frankfurt a. M., beginnt ihre Thätigkeit mit einem so geringen Kapitale, dass es sich zunächst wohl nur um die Ausführung von Versuchen zu handeln scheint.

Gegenstand des neuen Unternehmens ist 1. die Herstellung von Carbid, 2. die Herstellung von Apparaten zur Erzeugung von Acetylen und Acetylengasmischungen, 3. die Erzeugung von Präparaten zwecks langsamer Entwickelung von Acetylen, 4. der Erwerb und die Verwerthung der für die verschiedenen Erfindungen angemeldeten und noch anzumeldenden Patente im In- und Ausland. Das Stammkapital der Gesellschaft beträgt 20000 Mk. Zu Geschäftsführern sind bestellt: 1. Kaufmann Christian Diesler in Koblenz, 2. Kaufmann Jacob Bredel in Höchst, 3. Brauereibesitzer Franz Dieckmann in Metternich bei Koblenz, 4. Techniker Eduard Bauer in Frankfurt a. M.

Die Allgemeine Carbid- und Acetylengesellschaft mit beschränkter Haftung, Berlin, will sich mit der Verwerthung von Calciumcarbid und Acetylengas für Beleuchtungs-, Heizungs- und Kraftzwecke, Fabrikation und Verkauf sämmtlicher dazu gehöriger Apparate, sowie Erwerbung und Verwerthung darauf bezüglicher Patente und sonstiger Schutzrechte im In- und Auslande beschäftigen. Das Stammkapital beträgt 120000 Mk. Nach näherer Maassgabe des Gesellschaftsvertrages bringt der Gesellschafter Kaufmann Dr. Oscar Münsterberg zu Berlin in Anrechnung auf seine Stammeinlage das von ihm zu Berlin betriebene technische Bureau mit allen Aktiva und Passiva, insbesondere den dazu gehörigen Modellen, Materialien, Patenten, Gebrauchsmustern auf das Stammkapital im Werthe von 25000 Mk. in die Gesellschaft ein.

In Tyrol hat sich ein französisches Konsortium im Anschlusse an Wiener Finanzkräfte mit dem Kalkwerke auf der Töll bei Meran in Verbindung gesetzt, um unter Ausnutzung der Wasserkraft des grossen Elektricitätswerkes ein ausgedehntes Etablissement für Carbidgewinnung zu errichten. Mit der Elektricitäts-Gesellschaft der Städte Bozen-Meran sind Verträge für Abnahme von 2000—3000 PS. zum Betriebe des Etablissements abgeschlossen.

Auf einem in Bosnien geplanten Werke sollen 10000 PS. für die Calciumcarbidfabrikation nutzbar gemacht werden.

Unter der Firma „Schweizer Calciumcarbidfabrik" wurde in Luterbach bei Solothurn eine Gesellschaft gegründet, welche die Herstellung elektrochemischer Produkte, speziell von Calciumcarbid bezweckt. Mit der Fabrikation ist bereits begonnen, und wird das Etablissement von Anfang nächsten Jahres an mit ungefähr 1000 PS arbeiten können. Die technische Leitung liegt in den Händen von Prof. Dr. Rossel, welcher seinen Lehrstuhl an der Berner Universität verlässt, um sich dem Unternehmen zu widmen.

Sehr eingehende Angaben werden uns durch „Éclairage Électrique" (1897, 11, 351) über eine zu Vernier bei Genf in Betrieb gesetzte Anlage der Société Genevoise d'Électricité et des Produites Chimiques zugänglich gemacht. Die Fabrik ist das erste, grössere industrielle Unternehmen, welches seine Kraft von dem Elektricitätswerk der Stadt Genf zu Chèvres erhält, dessen zur Beleuchtung der Stadt und des Cantons Genf bestimmte Licht-Maschinen sie während des Tages- und eines Theiles der Nachtstunden für ihre Zwecke benutzt. Gegen eine jährliche Abgabe von frs. 36000 steht ihr das Recht zu, mindestens 1000 bis 1200 PS. zu benutzen, so dass der Preis der elektrischen Pferdestärke jährlich 30 bis 36 frs. beträgt.

Zu gewissen Tageszeiten steht der Fabrik sogar eine Kraft von über 2000 PS. zur Verfügung. Zur möglichsten Verminderung der Gestehungskosten und der Handarbeit werden fast alle Operationen wie Zerkleinern, Mischen des Kalks und der Kohle, Transport u. s. w. mechanisch betrieben. Um ein gutes, bei kleinem Gewicht und Volum möglichst viel Gas lieferndes Carbid zu erhalten, legt man auf Beschaffung möglichst guter Ausgangsmaterialien grossen Werth.

Die benutzte Kohle ist Koks von St. Etienne mit nur 5 % Asche und kostet 40 frs. pro Tonne, wozu noch frs. 10 für Transportkosten bis Vernier kommen. Der benutzte Aetzkalk wird bei Bellegarde in der Nähe von Vernier gebrochen; er hat eine Rein-

heit von 99 bis 99,5% *Ca O* und kostet frs. 22 per Tonne loco Fabrik Vernier.

Der Gestehungspreis der Tonne Calciumcarbid lässt sich hiernach folgendermassen schätzen:

1000 Ko. Kalk	22 frs.
900 „ Kohle	45 „
elektr. Kraft	40 „
Zerkleinern, Mischen, Handarbeit, Elektroden u. s. w. .	50 „
	157 frs.

Die tägliche Produktion beträgt vorläufig 6 Tonnen, durch Aufstellung weiterer Transformatoren und Oefen wird sie sich aber leicht auf das Doppelte und Dreifache erhöhen lassen, da der Raum hierzu vorgesehen ist.

Als Kraftquellen stehen der Fabrik zwei grosse zweiphasige Wechselstrommaschinen von je 1000 bis 1200 PS. zur Verfügung, die speziell zur Beleuchtung von Genf bestimmt sind und einen Strom von 2700 Volt und 45 Perioden liefern. Zwei zweiphasige Luftlinien, bestehend aus je 4 Leitungen aus hartem Kupfer von 5 mm Durchmesser, leiten den Strom nach der 720 m von Chèvres entfernten, auf einer Höhe liegenden Fabrik von Vernier. Zum Schutz der Leitung und der Maschinen gegen Blitzschlag ist die ganze Leitung mit zusammenhängenden Metalldrähten umsponnen, die an jeder Leitungsstange Ableitungen nach der Erde besitzen und ausserdem bei Chèvres auch noch direkt mit der Rhone in Verbindung gesetzt sind. — Bei der Fabrik in Vernier angelangt, passirt der hochgespannte Strom zunächst Rheostaten, die dabei frei werdende Wärme wird benutzt, um den Koks vor seiner Mischung mit dem Kalk völlig zu trocknen. Die Einschaltung dieser Rheostaten soll ferner dazu dienen, nachtheilige Einwirkungen von etwa in den Oefen entstehenden Kurzschlüssen auf die Maschinen in Chèvres zu verhindern. Der Spannungsverlust in der Leitung und in den Rheostaten beträgt bei voller Belastung ungefähr 400 Volt. Von den Rheostaten geht der Strom in 8 Doppeltransformatoren von je 150 Kilowatt. Die einzelnen Transformatoren von je 75 Kilowatt sind nämlich zu zweien auf demselben Sockel montirt und einander parallel geschaltet. Durch die Transformation wird die Spannung von 2300 Volt auf 57 Volt vermindert. Der transformirte Strom gelangt dann in die Ofenhalle, welcher Raum für 8 Oefen zu je 500 PS. hat. Die Oefen sind transportabel und laufen auf Rollen; während des Betriebes stehen sie über Vertiefungen, welche in den Betonboden der Halle eingelassen

sind, damit, falls einmal der Boden eines Ofens nachgeben oder durchschmelzen sollte, die herausfallende geschmolzene Masse gleich in die Vertiefungen fallen kann, ohne weiteren Schaden anzurichten.

Die Oefen selbst bestehen aus weiten cylindrischen Tiegeln von 1,50 m Durchmesser und 0,80 m Höhe aus gepresster Kohle, die von einem Eisenblechmantel umgeben sind. Vier Stichöffnungen sind in verschiedenen Höhen angebracht, mittels deren man den geschmolzenen Ofeninhalt aus verschiedenen Höhen des Ofens abziehen kann. Oben sind die Oefen mit einem cylindrischen Aufsatze aus Eisenblech versehen, der zum Einfüllen des Kalk-Koks-Gemisches dient. Die Oefen sind die grössten bisher zur Calciumcarbidfabrikation benutzten. Sie beanspruchen beinahe je 500 PS. (6000 Amp. und 57 Volt). Ihre Strahlungsverluste sind sehr klein, und wird eine sehr gute Ausnutzung der Hitze ermöglicht. Jede der in die einzelnen Tiegel tauchenden Elektroden wird durch Vereinigung von 6 Kohlenblöcken von 1,50 m Länge und 13 cm × 23 cm Dicke gebildet, deren Gesammtquerschnitt 1794 qcm und deren Gewicht bis zu 390 Kilo beträgt. Die Kohlen werden von einer deutschen Fabrik geliefert. Um den bei der hohen Stromintensität durchaus nothwendigen sicheren Kontakt zwischen den Kohleelektroden und ihren metallenen Stromzuführungen zu erzielen, werden die letzteren mittels besonderer Klemmen gegen die Flächen der Kohlen angepresst. Zum Schutze des Bedienungspersonals gegen die Strahlung der Oefen sind an den letzteren leicht bewegliche Schirme aus Eisenblech angebracht, welche eine bequeme Ueberwachung des Betriebes ermöglichen.

Die für den mechanischen Betrieb der Fabrik nothwendige Kraft von 20 PS. wird von einem Zweiphasen-Motor zu 57 Volt geliefert, der von einem der oben beschriebenen Transformatoren gespeist wird. Der Koks wird zunächst in einem Poch- und Mühlenwerk zerkleinert, dann von einem aus einem mit Förderbechern besetzten endlosen Riemen bestehenden Elevator auf ein rotirendes Cylindersieb gehoben. Die durch dasselbe gehende Kohle fällt in eine Transportschnecke, welche sie zum Trocknen in einen weiten, geeigneten, innen mit Längsrippen ausgestatteten, rotirenden Eisenblechcylinder befördert, durch welchen ein trockner, vorher durch die in den Rheostaten entwickelte Hitze erwärmter Luftstrom hindurchströmt. Aus dem Trockencylinder gelangt die Kohle in einen gemauerten Lagerraum. Das Mischen mit Kalk geschieht auf folgende Weise: Ein Elevator (Becherriemen) befördert die Kohle aus dem Lagerraume in eine Transportschnecke. Gleichzeitig bringt ein zweiter von derselben Transmission angetriebener Becherriemen aus

einem andern Lagerraume den pulverisirten Aetzkalk in dieselbe Transportschnecke, welche automatisch durch ihre Bewegung die Vermischung bewirkt. Die relative Geschwindigkeit beider Elevatoren wird entsprechend dem Mischungsverhältniss beider Substanzen genau eingestellt, sodass jedes Abwiegen der letzteren überflüssig ist. Zur sicheren Erzielung einer vollständigen Mischung wird das Kohle-Kalkgemenge noch durch zwei Kammern und zwei weitere Transportschnecken geführt, ehe es in die Oefen gelangt.

Selbstverständlich sind alle möglichen Massregeln zur Verhütung von Unfällen, speziell von Explosionen, getroffen. So wird durch vorzügliche Ventilationseinrichtungen die Ansammlung von explosiblen Gasen unmöglich gemacht.

Ferner sind bei der Konstruktion des Gebäudes alle brennbaren Materialien vermieden, sodass jegliche Feuersgefahr ausgeschlossen ist, ein Punkt, dem die Calciumcarbidfabriken besondere Aufmerksamkeit schenken müssen, da in ihnen ausbrechende Brände ja des Carbids wegen nicht mit Wasser gelöscht werden können.

Ueber ein italienisches Carbidwerk bei Ivrea von 1000 PS. berichteten wir schon unter den elektrischen Oefen (System Regnoli). — Ein zweites Werk soll zu Papigno, im Distrikte Terni errichtet werden.

In Spanien plant man die Errichtung einer Carbidfabrik am Ebro für eine Jahresproduktion von 30000 Tonnen. Vorversuche dazu werden nach Pfleger (Z. f. Elektrochemie, Bd. IV, S. 13) in einer kleineren Anlage an einem Wasserfalle des Tejo in den Pyrenäen gemacht.

In Schweden entstand die Actiengesellschaft „De Lavals Elektrika Smält Ugen", welche ihre Werke mit der Fabrikation von Calciumcarbid eröffnet hat. Nach Bedarf sollen später noch andere Artikel angegliedert werden. Der Gesellschaft stehen vorläufig 75000 P.S. zur Verfügung, von denen sie 25000 P.S. für sich verwenden, 50000 an andere abgeben will. Bei vollständigem Ausbau der dortigen Wasserkräfte würden etwa 220000 P.S. zu erzielen sein.

In England hat die Acetylene Illuminating Company von der British Aluminium Company in Foyers Wasserkraft gemiethet. Ueber den Umfang der dortigen Anlage liegen jedoch noch keine genaueren Angaben vor.

In den Vereinigten Staaten hat die „Acetylene Light, Heat & Power Company" zu Niagara den Betrieb mit 1000 elektrischen P.S. aufgenommen; sie ist aber schon im Begriffe, eine

Ergänzungsanlage von 5000 P.S. einzurichten. Der von der Niagara Falls Power Company bezogene Wechselstrom von 2200 Volt wird in dem Werke durch statische Transformatoren auf 100 Volt gebracht.

In Canada hat die „Calcium Carbide Company“ bei „Three Rivers“, Quebeck mit einem Kapital von 2000000 Dollar ihre Thätigkeit begonnen.

Dass das Calciumcarbid sehr wohl dazu berufen ist, die in ausgedehnten Ablagerungen minderwerthiger Brennstoffe vorhandene Energie transportabel zu machen, und dadurch bisher werthlose Oedländer zu kultiviren, unterliegt keinem Zweifel. Wir haben schon in früheren Bänden darauf hingewiesen, wie die Direktionen der Bitterfelder elektrochemischen Werke und der Frankfurter A.-G. Elektron in dieser Richtung in den Braunkohlengebieten mit gutem Erfolge vorgegangen sind; und so scheint auch für die deutschen Torf- und Moorlager einige Hoffnung auf bessere Zeiten zu kommen. Wir entnehmen den Ausführungen A. Frank's in seinem Vortrage vor dem Vereine zur Beförderung des Gewerbefleisses (4. Okt. 1897) und in einem kurzen Artikel in der Zeitschrift für Elektrochemie Folgendes:

„Die elektrische Energie, welche zur Schmelzung und Gewinnung von 1 ton Carbid nöthig ist, erfordert einen Aufwand von etwa 30 tons Torf, d. h. mit anderen Worten: man kann die Heizkraft von 30 tons Torf in einer Tonne Carbid konzentriren und somit die Transportkosten des Torfes auf den dreissigsten Theil vermindern. Man würde also hiernach unter Benutzung der jetzt geschaffenen guten Kanäle in der Lage sein, die Fabrikation des Carbides direkt an der Gewinnungsstelle des Torfes in Angriff zu nehmen, ohne den Preis des Brennstoffes durch grosse Auslagen für Werbung und Formung zu belasten. Die Aufgabe der Herstellung geeigneter Dampfkessel und Maschinenanlagen zur Krafterzeugung aus Torf ist namentlich bei Zuhülfenahme passender Generatorenfeuerungen keine schwierige und bereits früher mehrfach mit Erfolg gelöst. Unseren Steinkohlenlagern, auf deren möglichste Schonung schon oft hingewiesen wurde, erwächst durch eine solche Ausnutzung des geringen Torfbrennstoffes keinerlei Konkurrenz, wohl aber würde unserem Nationalvermögen dadurch wie durch die Gewinnung eines billigen Leuchtmateriales, welches uns vom Auslande unabhängig macht, ein grosser Vortheil geschaffen werden. Aeltere Techniker werden sich noch der Versuche erinnern, welche Mitte dieses Jahr-

hunderts sowohl bei uns als auch in Irland gemacht wurden, um aus dem Torf durch Destillation Leuchtstoffe, wie Paraffin und Photogen, in ähnlicher Weise zu gewinnen, wie dies später bei den Braunkohlen mit Erfolg geschah. Die Einführung des amerikanischen Petroleums hat dann diesen Versuchen für Torf vollkommen ein Ende gemacht und auch die Gewinnung von Leuchtstoffen aus Braunkohle auf ein sehr kleines Gebiet beschränkt. Vielleicht erleben wir es noch, dass die Idee, den Torf zur Lichtbenutzung auszunutzen, in Form der Herstellung von Carbid wieder ihre Auferstehung feiert. Wenn dies nun auch von vorsichtigen Leuten einstweilen noch als Zukunftsmusik bezeichnet werden mag, so hoffe ich doch, dass die anderen von mir angegebenen Thatsachen wenigstens den Erfolg haben, in Bezug auf die Beurtheilung des Carbides und seiner Bedeutung ruhigeren Erwägungen Raum zu schaffen, damit man nicht, wie es jetzt geschieht, das Kind mit dem Bade ausschüttet und die Entwickelung einer wichtigen Industrie durch polizeiliche Maassregeln hemmt!

Dass die deutschen Torf- und Moorlager, von welchen die ostfriesischen allein einen Flächenraum von ca. 55 Quadratmeilen einnehmen, nicht nur für Carbidfabrikation, sondern auch als Energiemagazine für anderen Verwendungen dienende elektrische Centralen mit der Zeit Beachtung finden werden, ist wohl mit Sicherheit zu erwarten."

Die anfängliche, wenn auch mehr theoretische Einmüthigkeit einiger deutscher Industrieller, die Entwicklung der Carbidindustrie gemeinsam zu fördern, ist bald anderen Gefühlen gewichen.

Die Gesellschaft Carbid, welche eine Einigung aller Interessenten beabsichtigte, hat in einer Versammlung der Gesellschafter vom 16. November 1897 beschlossen, sich aufzulösen, nachdem schon vorher zwei Parteien zu gesonderten Vereinen zusammengetreten wareh.

Der Calciumcarbid- und Acetylengas-Verein wurde am 29. August in Frankfurt gebildet. Man wählte in den Vorstand: Fabrikdirektor J. Knappich Salmünster (Vorsitzender), Ingenieur F. Liebetanz, Düsseldorf (Schriftführer), Generalvertreter Jean Gerlach, Düsseldorf (Kassirer), und als Beisitzer: Dr. O. Frölich, Berlin (Aktiengesellschaft Siemens & Halske), Dr. Hammerschmidt, Nürnberg), (Elektricitäts-Aktiengesellschaft vorm. Schuckert & Co., Rechtsanwalt Grünschild, Berlin, Fabrikbesitzer Kuno Thurnauer, Nürnberg (i. F. Jean Stadelmann & Co.), Direktor Pfister, Basel (Aktien-Gesellschaft für Acetylengas-Beleuchtung), M. Hesse, Hamburg gewählt. Auf den Vorschlag eines Referenten wurde der Vorstand beauftragt, eine Denkschrift über das Calciumcarbid und das Acetylengas, die zugleich in sorgfältiger Begründung einen vollständigen Entwurf zu

einer Polizei-Verordnung enthalten soll, auszuarbeiten und dieselbe den zuständigen Stellen mit dem Antrage zuzufertigen, an der Hand der Denkschrift eine Enquête unter Zuziehung hervorragender Gelehrter und Techniker aus allen Theilen Deutschlands zu veranlassen und auf diese Weise nicht nur eine angemessene, sondern auch eine thunlichst gleichmässige Behandlung der Acetylengas-Industrie durch die Behörden herbeizuführen. Als Publikationsorgan wurde die Fachzeitschrift „Kraft und Licht" gewählt.

Die Gegenpartei, der deutsche Verein für Acetylen und Calciumcarbid hat sich am 18. Oktober mit dem folgenden Vorstande konstituirt: Kgl. Eisenbahndirektor Bork (1. Vorsitzender), Dr. W. Rathenau und Armin Tenner (2. Vorsitzende), Dr. A. Ludwig (Schriftführer), Fabrikbesitzer V. Schmidt (Schatzmeister). Dem Geschäftsausschusse gehören an: Prof. Dr. W. von Knorre (Vorsteher), Fritz Piersig (Stellvertretender Vorsteher), Regierungsrath B. Rösing, Chemiker Göhde, Ingenieur K. E. Rosenthal, Direktor W. Schultze, Direktor Schindler, Generaldirektor Dr. C. Kellner, Fabrikbesitzer C. Conradty, Prof. J. Vertess, Fabrikbesitzer J. von Schwarz. — Als Vereinsorgan wurde die Zeitschrift für Calciumcarbidfabrikation und Acetylenbeleuchtung gewählt.

Es ist mehr als wahrscheinlich, dass unter den bisherigen Verhältnissen der Calciumcarbid-Industrie, besonders mit Rücksicht auf die noch bestehenden Patentansprüche ein frischer fröhlicher Kampf dem praktischen Ausbau dieses neuen Fabrikationszweiges der elektrochemischen Technik mehr Nutzen bringen musste als das friedliche Nachlaufen einer gehorsamen Heerde hinter einem, wenn auch noch so energisch führenden Leithammel. Doch liegt es uns fern, damit die von den Redakteuren der beiden genannten Fachzeitschriften gewählte Kampfesweise zu billigen.

Sobald, was zu erwarten ist, der Hauptzankapfel, der Anspruch des Bullin-Patentes auf das ihm gebührende Maass reduzirt sein wird, sobald ferner einige neue Wege bekannt werden, welche trotz jener schon längst nicht mehr unübersteigbaren chinesischen Mauer zum Carbide führen, dann wird sich bei gegenseitiger Anerkennung berechtigter Konkurrenz ein gemeinsames Vorgehen gegen gemeinsame Hindernisse ohne Schwierigkeiten herbeiführen lassen.

Eisencarbid, der Formel Fe_3C entsprechend, hat Moissan (C. R. 1897, Bd. 124 S. 716) durch Schmelzen von Eisen im Kohletiegel eines elektrischen Ofens, Abkühlen der Masse in Wasser, und Lösen des noch freien Eisens dargestellt. Ein eingehendes Referat über Moissans Mittheilung findet sich in der Zeitschr. f. Elektroch. 4. S. 127.

Silicide.

In den amerikanischen Carborundumwerken hat man seit unserm letzten Berichte einige Fortschritte in der billigeren Herstellung des bekannten Produktes gemacht, denn während man anfangs 15,5 Kilowattstunden per kg Carborundum verbrauchte, sind heute nur noch 8,6 Kilowattstunden erforderlich. Die Leistung der Fabrik ist zwar immer noch keine grosse, was schon aus dem Umstande hervorgeht, dass man die Produktion noch immer in englischen Pfunden angiebt. So sollen im ersten Halbjahre 1897 rund 750 000 Pfund hergestellt sein. Immerhin ist das eine Zahl, die einem so neuen Produkte alle Ehre macht, besonders wenn man berücksichtigt, dass dieser Posten noch zu etwa 94 Pfennig per Pfund, also zu rund 2 Mk. per kg untergebracht worden ist. Bei diesem Preise kann es natürlich noch nicht mit dem Ferrosilicium konkurriren, wie man schon gehofft hatte (vgl. d. Jahrb. **3.** S. 258), und wenn die Carborundumfabriken sich nicht sehr beeilen, billiger zu liefern, so werden sie den Anschluss an die Eisenindustrie ganz verpassen, denn nach dem schon unter Chrom erwähnten Verfahren von Aschermann ist auch durch Umsetzung zwischen Schwefelkies und Quarzsand die Herstellung von Ferrosilicium recht wohl möglich.

Nach einem Besuche von Acheson in Dresden soll dort die Bildung einer vorläufig mit 400 P. S. den Betrieb beginnenden Gesellschaft zu Stande gekommen sein. Man will zu diesem Zwecke die Mussestunden der Dresdener elektrischen Beleuchtungsanlage ausnutzen. Vorläufig will die neue Fabrik nur Carborundum als solches aufnehmen, ohne sich auf die weitere Verarbeitung desselben zu Schleifrädern u. dgl. einzulassen.

Für das Kupfersilicid stimmt nun auch de Chalmot der von Vigouroux ermittelten Formel Cu_2Si bei (Am. Chem. Journ. **19.** 118).

Ein Chromsilicid der Formel $CrSi_2$ erhielt de Chalmot (Am. Chem. Journ. **19.**) durch Erhitzen eines Gemisches von Chromoxyd, Holzkohle und Quarzsand, letzteren im Ueberschuss. Das Silicid krystallisirt in langen grauen Nadeln von starkem Metallglanz. Das Krystallisationsvermögen der Chromsilicide ist ein sehr ausgesprochenes, denn die Nadeln konnten in Silicidgemischen mit einem Gesammt-Siliciumgehalt von nur 42,65 % Silicium beobachtet werden; schön ausgebildet fanden sie sich in einer Silicidschmelze mit 59,11 % Silicium. Kalte Salzsäure hat eben so wenig wie kaltes Königswasser einen merklichen Einfluss auf die Krystalle; Flusssäure löst sie aber unter Zurücklassung des fast stets eingeschlossenen freien Siliciums auf.

De Chalmot fand ferner, dass sich Kupfersilicid bei niedrigen Temperaturen (200 bis 280°) in Kupfersulfür und freies Silicium umsetze.

2. Säuren und Salze.

Um schwer auf einander reagirende Gase elektrischen Entladungen auszusetzen, benutzen Bonna, A. Le Royer und P. van Berchem (D. R. P. Nr. 93592) einen Behälter (Fig. 198 und 199) mit Gaszuleitungsröhre und Ableitung. Im Innern des Behälters ist eine spiralförmige Elektrode angeordnet, die mit dem einen Pole eines Stromkreises verbunden ist. Ferner ist, konzentrisch zur Spirale, eine Elektrode angeordnet, die den Kern eines Elektromagneten bildet, dessen Spule in den Stromkreis eingeschaltet ist. In Folge einer bekannten Eigenschaft der Elektromagnete werden nun die Entladungen zwischen dem Kerne des Elektromagneten und der Elektrode eine konstante drehende Bewegung annehmen, und da jene Entladungen radial zum Behälter gerichtet sind und die Moleküle der zu behandelnden Gase im Gegentheil axial zum besagten Behälter cirkuliren, so wird jedes in die Gaszuleitungsröhre eintretende Molekül mit jenen radialen Entladungen in Berührung kommen, wenn man dafür sorgt, dass die axiale Bewegung der Gase durch den Apparat nicht schneller stattfindet als eine ganze Umdrehung der radialen Entladungen der Elektrode.

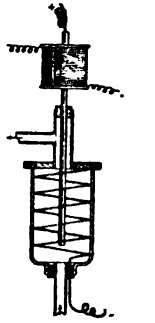


Fig. 198.

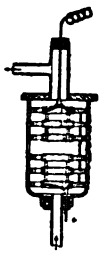


Fig. 199.

F. v. Lepel, Berl. Ber. **30.** 1027—30 (1897) hat die Bedingungen festzustellen gesucht, unter denen bei Funkenentladung eines Induktoriums in der feuchten Luft eines abgegrenzten Raumes die grösste Ausbeute an Salpetersäure und anderen Stickstoffoxyden zu erreichen ist. — In einer senkrechten Glasröhre von ca. 2—3 Liter Inhalt befinden sich in einer kugelartigen Erweiterung des unteren Endes die Elektroden übereinander, unten die tellerförmige Kathode, oben die spitzenförmige Anode. Ein schwacher Luftstrom durchstreicht den Raum, der durch einen Zerstäuber feucht gehalten wird. Die Feuchtigkeit kondensirt sich an den Wänden und Elektroden und tropft unten säurehaltig ab. — Die Ausbeute steigt mit der Grösse des Gefässes. Der Einfluss der Länge des Funkens erreicht ein Maximum bei etwa 14 mm; eine recht kräftige Aureole ist wesentlich, also nicht zu grosse Funkenlänge bei starkem Primärstrom.

Da die Aureole das gebildete Stickstoffoxyd wieder zerstört, so muss es entweder immer hinweggeführt werden, oder die Funken müssen nur kurze Zeit einwirken. Die Menge des zugeführten Sauerstoffs muss möglichst gross sein; Sauerstoffüberträger als Zerstäubungsflüssigkeit wirken günstig. Ozonirte Luft dagegen ist wenig günstig. Als Kathoden haben sich Teller aus Retortenkohle oder Zinn, als Anoden Kupfer am besten bewährt.

Phosphate sollen nach dem amerikanischen Patente Nr. 588 266 von de Chalmot durch Zusammenschmelzen mit Sand im elektrischen Ofen so verändert werden, dass sie einen höheren Gehalt an citratlöslicher Phosphorsäure aufweisen. Der Zusatz von Sand zu geschmolzenen Phosphaten, um den gleichen Zweck zu erreichen, ist in Thomaswerken nichts Neues.

Nach einem zweiten Patente, U. S. A. P. Nr. 588 267, sollen Phosphate mit Sand im elektrischen Ofen geschmolzen, Phosphorsäure ergeben, welche in Verdichtungskammern gesammelt wird.

Wenn man das nach D. R. P. Nr. 91 814 (vergl. Hydride, S. 324) entstehenden Cyan unmittelbar binden will, so schaltet man nach Mehner (D. R. P. Nr. 94 493) der Cyanidschmelze an der Anode Chlornatrium o. dgl. vor. Man kann hierfür den nachstehend beschriebenen Apparat (Fig. 200) verwenden, indem man ihn zur Getrennthaltung der beiden Schmelzen einrichtet. Diese Vorrichtung besteht aus einem etwa in der Verlängerung des Schachtes S in die Wanne S_1 eingebauten Diaphragma T; zweckmässig ordnet man auch einen die Fernhaltung der Koksfüllung des Schachtes S_2 vom Diaphragma sichernden Treppenrost oder ein ähnliches Steingitter T_1 an.

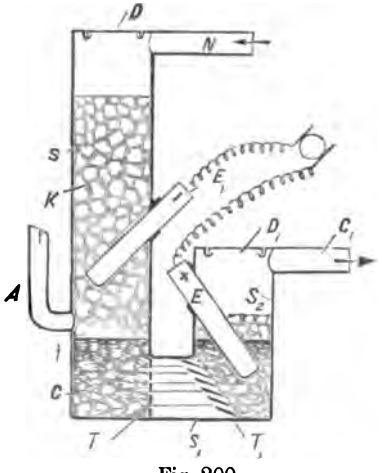


Fig. 200.

Die Einführung der vorzuschaltenden Verbindung, beispielsweise Chlornatrium, in den Schacht S_2 kann von oben her durch D_1 erfolgen; an geeigneter Stelle zwischen Diaphragma und Rost ist ein Abzug für das im obigen Falle sich bildende Cyannatrium vorgesehen. Das in S_2 entwickelte Chlor zieht durch C_1 ab.

Luckow hat die Frage der Herstellung von Bleiweiss und anderen unlöslichen oder schwerlöslichen Salzen, auch Oxyden direkt aus der Anodensubstanz dadurch praktisch gelöst, dass er mit Elek-

trolyten, welche trotz prozentual gleichem Mischungsverhältnisse nach bisherigen Erfahrungen keine guten Resultate ergaben, bei hochgradiger Verdünnung die gewünschten Produkte in einer zuvor nie erreichten Reinheit erhielt.

Wie nun aus den untenstehenden näheren Angaben hervorgeht, enthält die reagirende Lösung in den meisten Fällen neben dem eigentlichen Elektrolyten noch ein zweites Salz. Das eine ist nun in erster Linie an der Ionisirung, also an dem In-Lösung-Bringen des Anodenmetalles betheiligt, während die Aufgabe des anderen Salzes in den meisten Fällen darin besteht, das in Lösung getretene Metall in die gewünschte Verbindung überzuführen. Auch für den sekundär wirkenden Bestandtheil der Lösung wird hochgradige Verdünnung, also auch hochgradige elektrolytische, bezw. in einigen Fällen hydrolytische Dissoziation gefordert.

Zur Darstellung unlöslicher Salze wählt man nun die Zusammensetzung der Lösung so, dass der primär wirkende Elektrolyt, wenn wir so das die Lösung des Anodenmetalles befördernde Salz nennen dürfen, in Mengen von mindestens etwa 80%, der sekundäre, also der die Fällung bewirkende Elektrolyt in Mengen von etwa 20% des Salzgemisches vertreten ist.

Das Mischungsverhältniss der beiden Salze ist also so gewählt, dass die Anionen des primär wirkenden Bestandtheiles gegenüber denjenigen des sekundär wirkenden Zusatzes in erheblicher Mehrzahl an der Anode vertreten sein können; es ist daher klar, dass die als Endprodukt gesuchte unlösliche Verbindung nicht sehr festhaftend an der Anode ausfällt, sondern erst in einiger, wenn auch geringer Entfernung von dieser entsteht. Während des Betriebes rollen thatsächlich die so gebildeten Massen lawinenartig von den Anodenplatten in die Tiefen des Bades, wo sie sich am Boden in Form äusserst feiner, in ihren feinsten Theilen aber doch dichter und daher als Farbe sehr deckkräftiger Pulver ansammeln.

Bei der Darstellung von Oxyden liegen in den meisten Fällen die Verhältnisse anders. Man arbeitet hier mit einer stark verdünnten Lösung eines Salzes, desses Anion mit dem Anodenmetalle kein leicht lösliches Salz zu bilden im Stande ist, und setzt nur eine ganz geringe Menge (etwa 0,5% des Gesammtgemisches) eines Salzes hinzu, dessen Anion mit dem Anodenmetalle ein lösliches Salz bilden kann. In solchen Fällen also, wo sich Verbindungen, wie z. B. Bleisuperoxyd in verdünnten Lösungen von Stoffen, die in den obigen Fällen sekundär wirkten, ohnehin bilden würden, genügt zur Verhinderung der festhaftenden Ablagerung derselben an der

Anode schon eine sehr geringe Menge des „lösend“ wirkenden Bestandtheiles des Elektrolyten.

Die übrigen nach Obigem zum Theil selbstverständlichen Bedingungen zur Durchführung des Luckow'schen Verfahrens sind folgende:

Als Anoden dienen, wie aus dem oben Gesagten schon hervorgeht, Platten oder Körper aus demjenigen Metalle, welches als „Basis“ in die zu gewinnende Verbindung eintreten soll.

Die Kathoden können zwar aus beliebigem, elektrisch leitendem Materiale bestehen, es empfiehlt sich aber, auch diese Elektroden aus demselben Metalle herzustellen, aus welchem die Anoden bestehen. Damit die etwa von den Kathodenkörpern abfallenden Metalltheile die an der Anode entstehenden und von dieser stetig zu Boden fallenden Oxyde nicht verunreinigen, werden erstere in flüssigkeitsdurchlässiges feinporiges Material (Filtertuch) eingehüllt.

Während der Elektrolyse ist die Lösung unter Zulassung einer nur sehr schwach sauren oder basischen Reaktion in möglichst neutralem Zustande zu erhalten, was sich in vielen Fällen durch Verwendung hydrolytisch leicht dissoziirbarer Salze besonders leicht erreichen lässt.

Die während der Elektrolyse an der Bildung der gewünschten Produkte betheiligten und aus der Lösung austretenden Bestandtheile der letzteren sind in einer Weise zu ersetzen, dass sich weder die Konzentration, noch die Neutralität des Elektrolyten wesentlich ändert.

Reichern sich während der Elektrolyse durch Zersetzung von Bestandtheilen der Lösung oder der Elektroden Verbindungen in der Lösung an, welche deren Konzentration oder die Neutralität ungünstig beeinflussen, so sind dieselben entweder zu entfernen oder durch Neutralisation, Verdünnung und dergleichen unschädlich zu machen.

Da die Anodensubstanz an der Bildung der gewünschten Produkte betheiligt ist, so muss auch diese von Zeit zu Zeit ersetzt werden.

Für die wichtigeren Produkte sind ausser den oben erörterten allgemeinen nun noch folgende spezielle Vorschriften ermittelt worden:

Darstellung von Bleiweiss.

Als Elektrolyt dient die $1^1/_2$prozentige wässerige Lösung einer Mischung von 80 Gewichtstheilen Natriumchlorat mit 20 Gewichtstheilen Natriumkarbonat. Der Elektrolyt ist schwach alkalisch. Die Anode besteht aus Weichblei, die Kathode aus Hartblei. Die Stromspannung ist 2 Volt. Die Stromdichte ist 0,5 Ampère pro qdcm.

Während der Elektrolyse wird der Elektrolyt schwach alkalisch erhalten und vorsichtig Wasser und Kohlensäure zugeführt.

Darstellung von neutralem Bleichromat.

Als Elektrolyt dient die $1^1/_2$ prozentige wässerige Lösung einer Mischung von 80 Gewichtstheilen Natriumchlorat mit 20 Gewichtstheilen Natriumchromat. Der Elektrolyt ist neutral. Die Anode besteht aus Weichblei, die Kathode aus Hartblei. Die Stromspannung ist 1,8 Volt Die Stromdichte ist 0,5 Ampère pro qdcm. Während der Elektrolyse wird der Elektrolyt neutral erhalten und vorsichtig Wasser und Chromsäure zugeführt.

Darstellung von saurem Bleichromat.

Als Elektrolyt dient die $1^1/_2$ prozentige wässerige Lösung einer Mischung von 80 Gewichtstheilen Natriumchlorat mit 20 Gewichtstheilen Natriumbichromat. Der Elektrolyt ist schwach sauer. Die Anode besteht aus Weichblei, die Kathode aus Hartblei. Die Stromspannung ist 1,5 Volt. Die Stromdichte ist 0,5 Ampère pro qdcm. Während der Elektrolyse wird der Elektrolyt schwach sauer erhalten und vorsichtig Wasser und Chromsäure zugeführt.

Darstellung von basischem Kupferkarbonat.

Als Elektrolyt dient die $1^1/_5$ prozentige wässerige Lösung einer Mischung von 80 Gewichtstheilen Natriumchlorid mit 20 Gewichtstheilen Natriumkarbonat. Der Elektrolyt ist schwach alkalisch. Die Elektroden bestehen aus Kupfer. Die Stromspannung ist 2 Volt. Die Stromdichte ist 0,5 Ampère pro qdcm. Während der Elektrolyse wird der Elektrolyt schwach alkalisch erhalten und vorsichtig Wasser und Kohlensäure zugeführt.

Darstellung von basischem Kupferphosphat.

Als Elektrolyt dient die $1^1/_2$ prozentige wässerige Lösung einer Mischung von 80 Gewichtstheilen Natriumchlorat mit 20 Gewichtstheilen Natriumphosphat. Der Elektrolyt ist schwach alkalisch. Die Elektroden bestehen aus Kupfer. Die Stromspannung ist 2 Volt. Die Stromdichte ist 0,5 Ampère pro qdcm. Während der Elektrolyse wird der Elektrolyt schwach alkalisch erhalten und vorsichtig Wasser und Phosphorsäure und zwecks Erleichterung der Reaktion Luft zugeführt.

Zur Ausführung des Verfahrens und weiteren Ausnutzung der Luckow'schen Patente hat sich ein aus den kapitalkräftigsten Kölner

Bankhäusern und anderen rheinischen Firmen bestehendes Konsortium gebildet, welches in Köln die erste wirklich elektrolytisch arbeitende Bleiweissfabrik errichtet hat.

Woltereck's Verfahren der Bleiweissgewinnung (U. S. A. P. Nr. 589 801) ist eine Kopie desjenigen von Luckow.

3. Alkali- und Chlorindustrie.

Eine sehr beachtenswerthe Arbeit über Zersetzungsspannung des Chlornatriums veröffentlichte Lorenz in der Zeitschr. f. Elektrochemie **4.** S. 247.

Die Patentlisten zeigen eine auffallende Abnahme an „Erfindungen" für die Alkali- und Chlorindustrie.

Spilker stellt Diaphragmen elektrolytisch her, indem er in Apparaten, die nach Art der Osmoseapparate aus Zellen von Holzrahmen mit Pergamentdiaphragmen gebildet werden, auf den Anodenseiten der Diaphragmen elektrolytisch Kalk niederschlägt. Zu diesem Zwecke hält er in den Anodenzellen eine durch Kalk alkalisch gemachte und mit etwa 2% Chlorcalcium versetzte Chlorkaliumlauge, in dem Kathodenraume eine Aetzkalilauge. Beim Durchgange des Stromes scheidet sich nun auf den Pergamentwandungen in den Anodenzellen eine gebranntem Thon ähnliche, vorwiegand aus Kalk bestehende Schicht ab, welche von den bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen an der Anode entstehenden Produkten nicht angegriffen wird. U. S. A. P. Nr. 583513.

Da bei Apparaten mit Diaphragmen während der Elektrolyse von Alkalisalzlösungen eine Diffusion von Alkalihydraten in den Anodenraum nicht vollkommen genug vermieden werden kann, um die Elektrolyse auf die Alkalichloride zu beschränken, so empfiehlt Le Sueur (U. S. A. P. Nr. 583330) den Zusatz von Salzsäure in den Anodenraum in dem Maasse, wie Hydrate nach hier vordringen.

Dass bei der Verwendung saurer Chloridlösungen bezw. mit Salz versetzter Salzsäure sauerstofffreies Chlor entwickelt wird, dass sich also unter diesen Umständen vorwiegend die Chloride an der Elektrolyse betheiligen, wurde übrigens schon durch die Arbeiten von Oettel, von Knorre und Peuckert erwiesen (vergl. Jahrbuch der Elektrochemie **2.**)

Holland hat seinen früheren Patenten eine neue gleichwerthige „Erfindung" angereiht. Um die Uebelstände zu beseitigen, welche mit dem Entweichen von Chlor durch die Deckelfugen von Anoden-

zellen verknüpft sind, hängt der Erfinder die Anoden unter Glocken, welche aus einem Stück Steinzeug hergestellt und oben nur mit einem Abführungsrohr für das Chlor versehen sind! Thatsächlich bildet dieser „neue“ Gedanke den Gegenstand des Engl. P. Nr. 12149 von 1896 nach Chr. Geb.

Pauli (Zeitschr. f. Elektrochemie **4.**) stellte Versuche mit Alkalibromiden und Alkalifluoriden an, um in ähnlicher Weise, wie Oettel dies bei seinen interessanten Arbeiten über die elektrolytische Bildung von unterchlorigsauren und chlorsauren Salzen (Zeitschr. f. Elektrochemie **1.** und **2.**) für Chloride durchgeführt hat, von den obengenannten Salzen zu den unterbromigsauren, bromsauren, unterfluorigsauren und fluorsauren Salzen zu gelangen. Mit den Fluoriden hatte er gar keine Erfolge, bei den Bromiden kam er zu ähnlichen Ergebnissen wie Oettel bei den Chloriden.

Ein Abweichen davon fand in zwei Punkten statt. Einmal ist es nicht möglich, gleich günstige Gesammtausbeuten zu erzielen, da das gebildete Bromat selbst in alkalischer Lösung reduzirbar ist (im Gegensatz zu Chlorat), zweitens ist eine derartige Stromwirkung nicht herbeizuführen, dass — analog dem Effekt der Elektrolyse bei Chlorkalium in alkalisch gehaltenen Bädern — hier ausschliesslich Bromat neben verschwindend geringen Mengen von Hypobromid zu erzielen möglich wäre.

Unter Bezugnahme auf unsere Besprechung des Arlt'schen Verfahrens mit Beziehung zu dem Nernst'schen Vorlesungsversuche stellen wir auf Wunsch des Erfinders hiermit fest, dass die Anmeldung seines deutschen Patentes Nr. 95791 schon am 23. Juli 1895 erfolgt ist, während die Versuche von Nernst erst im Wintersemester 1895/96 vorgeführt wurden. In Arlt's Apparate sind pro Pferdekraft 14 kg Quecksilber in Cirkulation. Bei der senkrechten Anordnung der Elektroden (Quecksilberstrahlen) wird im Vergleich zu anderen Apparaten eine weit grössere Fläche von Quecksilber ausgenutzt.

Ueber die bisher ertheilten Patente auf Amalgamwascher von Sinding Larsen (D.R.P. Nr. 90964) und Störmer (D.R.P. Nr. 91204) können wir kurz hinweggehen. Beide haben noch Mängel. Störmer hat auch inzwischen einen neuen Apparat konstruirt, von welchem aber bis Ende 1897 die Patente noch nicht veröffentlicht waren.

Ein Elektrolysirapparat von Rhodin (Engl. P. Nr. 21509 von 1896), auf dessen Vorzüge hin sich eine englische Gesellschaft The Commercial Development Corporation, mit einem Kapital

von 4000000 Mark gegründet hatte, ist eine ziemlich traurige Copie von Kellner's altem Apparate aus dem Jahre 1894 (Engl. Patent Nr. 20259 von 1894).

Wie aus diesem letzten Beispiele hervorgeht, scheint die Erfindungswuth einer Gründungswuth gewichen zu sein. Glücklicherweise sind nicht alle Gründungen, über welche wir noch zu berichten haben, auf gleiche Stufe mit der Commercial Development Corporation zu stellen.

In Deutschland haben fast alle der vorwiegend Aetzkali liefernden Fabriken elektrolytischen Betrieb eingeführt. Pottasche wird allerdings noch in zwei sehr grossen Werken: Chemische Fabrik Kalk, vorm. Vorster und Grüneberg, Kalk-Köln, und Salzbergwerk Neustassfurt bei Stassfurt, nach älteren Verfahren hergestellt. Elektrochemisch arbeiteten im Jahre 1897: A.-G. Elektron mit drei Fabriken, in Griesheim, Bitterfeld und Ludwigshafen, die Consolidirten Alkaliwerke Westeregeln, die elektrochemischen Werke zu Bitterfeld und die A.-G. Chemische Fabrik Buckau in Ammendorf. Letztere Fabrik, welche nach Wiernick arbeitete, soll allerdings den Betrieb wieder eingestellt haben. Man schätzt die Chlorkaliummenge, welche die genannten Werke elektrolytisch verarbeiten, auf 16000—20000 Tonnen jährlich.

Ueber die Leistungen der deutschen Solvay-Werke, welche das Castner-Kellner-Verfahren aufgenommen haben, sind keine näheren Angaben in die Oeffentlichkeit gekommen.

Die elektrochemischen Werke Rheinfelden werden voraussichtlich erst 1898 in Betrieb kommen, und nach den örtlichen Verhältnissen zu urtheilen, die Elektrolyse von Chlornatrium aus Soolen der dortigen Salinen aufnehmen.

Eine französische Gesellschaft will Hulin's Verfahren, welches schon eine Zeit lang zu Modane in einer Versuchsanlage in Betrieb gewesen ist, in einer 5000 P. S. starken Wasserkraftanlage zu Grenoble ausnutzen. In dem von uns schon mehrfach erwähnten Verfahren wird bekanntlich geschmolzenes Alkalisalz mit flüssiger Bleikathode elektrolysirt, um Alkalihydrate, Alkaliperoxyde u. dergl. aus der Blei-Alkalilegirung zu erhalten.

Die gegenwärtige Leistungsfähigkeit der Werke der Castner-Kellner Company zu Weston Point in England beträgt wöchentlich 30 Tonnen Aetznatron und 70 Tonnen Chlorkalk bei einem Kraftverbrauche von 1000 P. S. Eine Vergrösserung der Anlage auf das Doppelte wird in kurzer Zeit in Betrieb kommen; es sind aber auch

schon weitere Vorkehrungen getroffen, welche die Produktion dieser Werke bis Juli 1898 auf 120 Tonnen Aetznatron und 280 Tonnen Chlorkalk wöchentlich bringen werden.

In den Vereinigten Staaten arbeitet die Niagara Chemical Co. bereits nach dem Castner-Kellner-Verfahren. Auch die Matheson Alkali Company richtet zu Niagara eine Fabrik nach diesem Systeme ein, vorläufig mit 2000 P. S.

Auf der letzten Jahresversammlung der Elektro-Chemical Company, London, berichtete die Direktion, dass die Maschinerie und Installationen für 3500 elektrische P. S. fertig, und dass Bestellungen auf Einrichtung weiterer 1600 P. S. ergangen seien.[1]) Man erzeuge schon jetzt beträchtliche Mengen ausgezeichneten 70%igen Aetznatrons, eines Chlorkalkes mit 37,5—38% wirksamen Chlors und 99,8%igen Kaliumchlorates zu Selbstkosten, welche trotz der gegenwärtigen gedrückten Marktpreise noch einen guten Nutzen gewährten. Die Wochenproduktion sei augenblicklich: 70 Tonnen Aetznatron (70%), 130 Tonnen Chlorkalk (37—38%) und 5—6 Tonnen sehr reinen Kaliumchlorates. Das japanische Patent sei zu 120000 Mark, die französischen, belgischen und russischen Patente seien zu 340000 Mark verkauft.

Das Hargreaves-Verfahren ist ausser in St. Gobain nur noch in einer Versuchsanlage in Widnes in Betrieb, wo man sich noch immer nicht entschlossen hat, in den Grossbetrieb überzugehen.

Hargreaves' elektrolytisches Chloratverfahren soll mit Erfolg in der Fabrik von Bowman, Thompson & Co. zu Lostock Gralam, Cheshire, England, arbeiten, während eine zweite Anlage bei Paris errichtet wird.

Amerikanische Patente.

Castner, Cyanide. Nr. 577837.
Kellner, Ammoniak, Aetzalkali und Chlor. Nr. 578457.
Whitney, Gewinnung von Calciumcarbid. Nr. 578685.
Constam und von Hansen, Percarbonate. Nr. 579317.
Crowther, Rossiter, Albright und Hood, Herstellung von Cyaniden. Nr. 579639.
Kellner, Cyanide. Nr. 579988.
Morehead, Calciumcarbid. Nr. 583498.
Spilker, Elektrolyse von Salzlösungen. Nr. 583513.
Kellner, Elektrolyse von Salzlösungen. Nr. 585959.
Hulin, Zersetzung von Lösungen. Nr. 586236.
Kellner, Apparat zur Elektrolyse. Nr. 586729.

1) Die anfänglich als Betriebsmaschinen mit (wie sich die Direktion selbst lobte) grosser Sorgfalt gewählten Dampfturbinen hat man schon durch andere Dampfmaschinen ersetzen müssen.

Hurter, Herstellung von Kaliumchlorat. Nr. 587437.

Roberts, Herstellung von Metallcarbiden. Nr. 588012.

Van der Sleen und Schneller, Veränderung von Gasen. Nr. 587770.

Hulin, Herstellung von Metallsuperoxyden und Aetzalkalien. Nr. 587830.

Kellner, Apparat zur Elektrolyse. Nr. 588276.

Kenevel, Herstellung von Carbiden. Nr. 588866.

Salom, Beiglätte oder Mennige aus Bleierzen. Nr. 588883.

Blum, Material für Calciumcarbid. Nr. 589502.

Woltereck, Bleiweiss. Nr. 589801.

Heath, Material für Calciumcarbid. Nr. 589967.

Kellner, Alkalihydrate in Salzen. Nr. 590548.

Cowles, Metallcarbide 590514.

Hartenstein, Carburieren von Calcium. Nr. 594740.

Hampe, Zinkoxyd. Nr. 594948.

Hargreaves, Herstellung von Alkali. Nr. 596157.

Deutsche Patente.

Castner, Verfahren und Apparat zur Herstellung der Cyanalkalien. Nr. 90999.

Sinding-Larsen, Verfahren und Apparat zum Auswaschen von Alkaliamalgam. Nr. 90964.

Störmer, Waschapparat für Amalgam. Nr. 91204.

Constam u. v. Hansen, Aluminium-Industrie-Akt.-Ges., Darstellung von Salzen der Ueberkohlensäure auf elektrolytischem Wege. Nr. 91612.

Luckow, Herstellung von unlöslichen Salzen und Oxyden aus Metallen. Nr. 91707.

Moïse, Herstellung von Alkalicyaniden und Ferroalkalicyaniden. Nr. 91708.

Finlay, Herstellung von Cyaniden und Sulfocyaniden. Nr. 91893.

Caro u. Frank, Cyanverbindungen aus Carbiden. Nr. 92587.

Mehner, Ammoniak aus Luftstickstoff. Nr. 92810.

Meyerhoffer, Reinigung vom natürlichen Carnallit. Nr. 92812.

Seyboth, Darstellung von Phosphorkupfer. Nr. 93189.

Hampe und Schnabel, Herstellung von Zinkoxyd. Nr. 93315.

Knop, Darstellung von Nitriten aus Nitraten. Nr. 93352.

Bonna, Le Royer und van Berchem, Apparat zur Behandlung von Gasen. Nr. 93592.

Fronstein u. Mai, Thonerde enthaltendes Material aus Monazitsand. Nr. 93940.

Petschow, Darstellung von Alkanicyaniden. Nr. 94114.

Mills, Gewinnung von Fluoriden. Nr. 94849.

Nithack, Herstellung von Stickstoffverbindungen. Nr. 95532.

Caro, Herstellung von Cyanverbindungen. Nr. 95660.

Pataky, Gewinnung von Erdalkalihydroxyden. Nr. 95754.

Bell & Son, Elektrolyse von Salzlösungen. Nr. 95764.

Arlt, Elektrolyse von Metallsalzen. Nr. 95791.

Brunnel, Elektrolysirapparat. Nr. 96020.

Englische Patente.

Conroy, Hurter u. Brock, Ferrocyanide aus Sulfocyaniden. Nr. 3689 von 1896.

Hampe & Schnabel, Zinkoxyd. Nr. 3906 von 1896.

Seyfried, Aetznatronlösungen aus Sodarückständen. Nr. 26889 von 1896.

The Chemical and Electrolytic Syndicate, Steinhart u. Vogel, basisches Bleicarbonat und Nebenprodukte. Nr. 6655 von 1896.

Haviland, Holloway, Collier und Murch, Herstellung von Calciumcarbid. Nr. 15489 von 1896.

Maxim, Apparat zur Reduktion von Metallen, Gewinnung von Carbiden und zur Bindung von Stickstoff. Nr. 1905 von 1896.
de Sale, Carbide. Nr. 1653 von 1897.
Peniakoff, Aluminiumsulfide. Nr. 11555 von 1896.
Constam u. v. Hansen, chemische Produkte. Nr. 19218 von 1896.
Bell u. Son, Apparat zur Elektrolyse. Nr. 11133 von 1896.
Bullier, Herstellung von Carbiden. Nr. 16255 von 1896.
Bonna, Le Royer und van Berchem, Apparat zur Behandlung von Gasen. Nr. 13688 von 1896.
Chemische Fabrik Elektron, Behandlung von Chlorkalk. Nr. 19222 von 1896.
Rhodin, Elektrolysirapparat. Nr. 21509 von 1896.
Lewis u. Cripps, Cyanide. Nr. 11883 von 1896.
Jebsen, Herstellung von Torfkohle. Nr. 15513 von 1897.

Organische Verbindungen.

Die elektrochemischen Untersuchungen auf dem Gebiete der organischen Chemie mehren sich zusehends; sie besitzen einstweilen fast ausschliesslich wissenschaftlichen Werth, da noch immer kein organisch-elektrochemisches Verfahren in grossem Massstabe technische Verwendung findet.

Einen Ueberblick über den Stand der Elektrochemie der Kohlenstoffverbindungen gewährt ein in der Zeitsch. f. Elektroch. 4, 81—89 veröffentlichter Vortrag von K. Elbs. Während die Fassung dieses Vortrages durch die Absicht bestimmt ist, in gedrängter, leicht verständlicher Form das Wichtige und Wesentliche hervorzuheben, kommt eine Arbeit von L. Gourwitsch: „Die Anwendungen der Elektrolyse auf die organische Chemie“ (Monit. scientif. 11, I, 409) dem Bedürfniss entgegen, eine mit Litteraturangaben versehene Zusammenstellung aller bisherigen Beobachtungen über die Elektrolyse organischer Verbindungen durch Gleichstrom und Wechselstrom sowie über elektrolytische Reduktion und Oxydation zu schaffen.

1. Elektrolyse organischer Verbindungen.

Seit dem Jahre 1849, wo H. Kolbe das essigsaure und baldriansaure Kalium elektrolysirte, sind zahlreiche Untersuchungen über die Elektrolyse der Alkalisalze von Fettsäuren unter sehr wechselnden Versuchsbedingungen ausgeführt werden. Trotzdem sind die Gesetzmässigkeiten, denen diese Vorgänge gehorchen, noch immer nicht soweit erkannt, dass man von dem Verhalten einer Säure auf das der nächsten Homologen und Isomeren sichere Schlüsse ziehen

kann, und deshalb sind weitere Forschungen in dieser Richtung stets erwünscht.

Eingehende derartige Untersuchungen rühren von J. Petersen her (Bull. de l'Acad. roy. de Danemark 1897, 397—432). Er hat nach systematischer Zusammenstellung aller früheren einschlägigen Arbeiten Alkalisalze der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Isobuttersäure elektrolysirt unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses der Stromdichte und der Konzentration und hat die Produkte einer sorgfältigen chemischen Prüfung unterzogen. Im Allgemeinen stimmen die Ergebnisse mit denen früherer Beobachter überein, so auch mit den im Jahrbuch für 1896, S. 292 bis 294 aufgeführten Angaben von M. J. Hamonet über die Elektrolyse von buttersaurem und isobuttersaurem Alkali; doch gelang es Petersen auch, aus Buttersäure n-Hexan $CH_3(CH_2)_4CH_3$ und aus Isobuttersäure, freilich in sehr geringer Menge, Diisopropyl (Isohexan) $(CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3)_2$ zu erhalten, Kohlenwasserstoffe, nach welchen Hamonet vergeblich gesucht hatte.

Die Elektrolyse der Alkalisalze einiger zweibasischen Säuren:

$$\text{Oxalsäure } \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}, \quad \text{Malonsäure } CH_2\langle^{COOH}_{COOH},$$

$$\text{Bernsteinsäure } \begin{matrix} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{matrix} \quad \text{und Isobernsteinsäure } CH_3 \cdot CH\langle^{COOH}_{COOH}$$

ergab Uebereinstimmung mit den bisherigen Beobachtungen; es wurde festgestellt, wie die Umsetzungen unter verschiedenen Umständen verlaufen und in welchen relativen Mengen die einzelnen Produkte auftreten.

Mit bekanntem Resultate — einfache Wasserzersetzung — wurden benzoësaures und o-phtalsaures Alkali untersucht. Für Phenylessigsäure $CH_6 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ wurde die Bildung von Benzylalkohol $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$, Benzaldehyd $C_6H_5 \cdot CHO$ und Phenylessigsäurebenzylester $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, durchweg in sehr untergeordnetem Betrage, nachgewiesen.

P. Rohland hat die Kalisalze einer Anzahl Fettsäuren mittleren Molekulargewichtes zwischen Platinelektroden mit hoher Stromdichte an der Anode und niedriger an der Kathode ohne Anwendung eines Diaphragmas elektrolysirt (Ztsch. f. Elektroch. **4**, 120—123). Aus capronsaurem Kalium $CH_3(CH_2)_4COOK$ erhielt er n-Dekan $CH_3(CH_2)_8CH_3$, aus heptylsaurem Kalium $CH_3(CH_2)_5COOK$ n-Dodekan $CH_3(CH_2)_{10}CH_3$, aus caprylsaurem Kalium n-Tetradekan $CH_3(CH_2)_{12}CH_3$. Neben Dekan

und Tetradekan traten keine anderen Produkte auf, wohl aber neben Dodekan ein bei 85° siedendes Gemisch ungesättigter Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe. Bemerkenswerther Weise entstehen diese Olefine nur bei Verwendung konzentrirter (15%iger und 27%iger) Lösungen von heptylsaurem Kalium, nicht aber bei verdünnter (5,8%iger) Salzlösung. Von Interesse ist auch der Befund, dass die synthetische Bildung gesättigter Kohlenwasserstoffe leichter vor sich zu gehen scheint bei höherem Molekulargewichte der elektrolysirten Säuren; denn während eine 5%ige Lösung von heptylsaurem Kali mit einer Anodenstromdichte von 6,47 A. auf 1 qdm Dodekan liefert, tritt bei einer 5%igen Lösung von isovaleriansaurem Kalium unter den nämlichen Versuchsbedingungen keine Isooktan $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ auf.

Aus den Salzen ungesättigter Säuren, selbst wenn die doppelte Bindung weit von der Carboxylgruppe abliegt, wie bei der Undecylensäure $CH_2 = CH \cdot CH_2(CH_2)_7 \cdot COOH$ und der Oelsäure $C_8H_{17} \cdot CH = CH \cdot CH_2(CH_2)_6COOH$ wurden die nach Analogie der gesättigten Säuren bei der Elektrolyse zu erwartenden Diolefine C_nH_{2n-2} nicht erhalten, sondern nur Gemische einfacherer ungesättigter Kohlenwasserstoffe, welche als Produkte tiefergehenden Zerfalles aufzufassen sind.

Die Elektrolyse der Alkalisalze solcher aromatischen Säuren, bei welchen, wie in der Phenylessigsäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH$ und Phenylpropionsäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, das Carboxyl in der fetten Seitenkette liegt, führte überhaupt zu keinen Kohlenwasserstoffen, gerade wie dies auch bei den rein aromatischen Säuren der Fall ist.

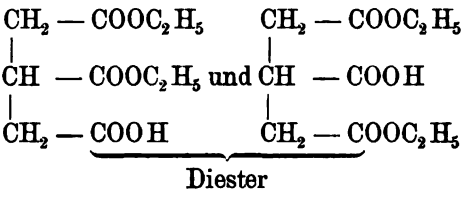
Vor drei Jahren schon hat W. v. Miller (Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **28**, 2427—2438) das interessante Ergebniss mitgetheilt, dass bei der Elektrolyse von Estersalzen zweibasischer Säuren mit Fettsäurealkalisalzen neben den Produkten, welche durch Elektrolyse der einzelnen Bestandtheile sich bilden, auch diejenigen Substanzen auftreten, welche durch Reaktion der beiderlei Anionen miteinander entstehen; manchmal geschieht dies in überwiegender Menge; so liefert die Elektrolyse eines Gemisches aus Kaliumäthylsuccinat und Kaliumbutyrat in solch guter Ausbeute Capronsäureester,

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot COOC_2H_5 \\ | \qquad\qquad + CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO — = \\ CH_2 \cdot COO — \qquad CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ \qquad\qquad\quad \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + 2\,CO_2, \end{array}$$

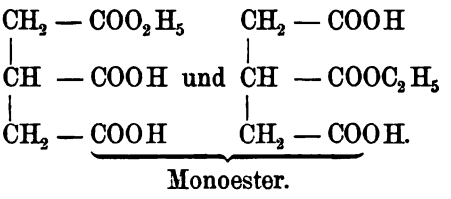
dass diese Bildungsweise sich als Darstellungsmethode empfiehlt.

Zum weiteren Ausbau dieser Reaktion erschien nun die Trikarballylsäure als ganz besonders geeignet. Allerdings waren die Schwierigkeiten, die sich dieser Arbeit entgegenstellten, wie vorauszusehen war, ungleich grössere als bei den anderen Säuren. Vor allem war das Material für die Elektrolyse nicht bekannt.

Es sind nun zwei Diester und zwei Monoester von der Trikarballylsäure möglich, bis jetzt aber nicht dargestellt.



Diester



Monoester.

Erschwerte dies auch die Arbeit, so erschien dieselbe doch um so interessanter, da hier die Elektrolyse mit Anwendung der Mischungen die Konstitution der gewonnenen Diester aufklären konnte.

Zur Gewinnung des Diesters wurde eine theilweise Verseifung des reinen Trikarballylsäuretriesters durchgeführt und zwar mit einem Molekül alkoholischen Kaliumhydroxydes auf ein Molekül des Esters. Dadurch musste eine Estergruppe gegen Kalium umgetauscht werden und ein Diesterkaliumsalz entstehen. Da aber die Verseifung nicht so glatt zu erwarten war, so konnte theilweise auch Monoester und eventuell Trikarballylsäure entstehen.

Das Verseifungsprodukt wurde nach Entfernung des Alkohols und Einstellung auf eine Konzentration 1,5 : 1 mit essigsaurem Kalium elektrolysirt. Die Reaktion verlief dem Anscheine nach gut; es entstand eine grosse Menge Ester. Derselbe wurde im Vakuum fraktionirt und dabei folgende Fraktionen gebildet: bis 132°, 132° bis 149°, 149°—255° bei 13 mm. Die Fraktion 132°—149° besass das Hauptinteresse und war in weitaus der grössten Menge entstanden. Dieselbe wurde bei gewöhnlichem Luftdrucke nochmals fraktionirt und hierbei ein ziemliche Menge eines Esters erhalten, der konstant bei 225° siedete. Dieser Siedepunkt kommt nun dem Äthylbernsteinsäureester

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot COOC_2H_5 \\ | \\ CH \cdot COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \cdot CH_3 \end{array}$$

zu und durch Verseifung desselben konnte reine Äthylbernsteinsäure erhalten werden.

Für die Entstehung der Äthylbernsteinsäure bleibt keine andere Möglichkeit als die folgende: Bei der $^1/_3$-Verseifung des Trikarballylsäureesters wurde ein endständiges Äthyl durch Kalium ersetzt. Das hierbei entstandene Estersalz und das essigsaure Kalium reagirten bei der Elektrolyse in folgender Weise aufeinander:

$$\begin{array}{l} CH_2 - COOC_2H_5 \\ | \\ CH - COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 - COOK \\ CH_3 - COOK. \end{array}$$

Da die Äthylbernsteinsäure in so grosser Menge entstand, so ist kaum an einen anderen Verlauf der Verseifung zu denken.

Die höheren Fraktionen sind wohl Ester von hochmolekularen Säuren, entstanden nach der Crum-Brown'schen Reaktion. Ihre Untersuchung war wegen zu geringer Menge nicht durchführbar.

Von den niederen Fraktionen ist noch die bis 132° zu erwähnen; dieselbe wurde nochmals bei gewöhnlichem Luftdruck durchfraktionirt und aus der Fraktion 130°—150° eine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure gewonnen, die sich bei der Untersuchung als Krotonsäure erwies. Die Entstehung dieser Säure lässt sich nun sehr einfach dadurch erklären, dass neben dem Diester der Trikarballylsäure durch die Verseifung auch ein Monoester und zwar von der Form

$$\begin{array}{l} CH_2 - COOC_2H_5 \\ | \\ CH - COOH \\ | \\ CH_2 - COOH \end{array}$$

gebildet wurde.

Durch Abspaltung der beiden Kohlensäuregruppen ist sofort die Bildung von Krotonsäureester $CH_2 = CH \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ ersichtlich. Ein spezieller Versuch mit dem durch direkte Verseifung erhaltenen Monoester ergab das gleiche Resultat.

Interessant erschien es auch, zu untersuchen, ob der Diester bei der Elektrolyse für sich die Crum-Brown'sche Synthese einginge.

Bei dieser Elektrolyse wurde jedoch keine Spur eines Esters erhalten. Die Flüssigkeit am positiven Pol reagirte vielmehr stark sauer in Folge regenerirter Estersäure und färbte sich stark braun, ein Zeichen, dass nebenbei Oxydation durch elektrolytischen Sauerstoff erfolgt. Eine Synthese war somit nicht eingetreten. Als aber der Flüssigkeit am positiven Pol wieder essigsaures Kalium zugesetzt wurde, trat sofort die Bildung des Äthylbernsteinsäureesters in starkem Maasse auf.

Bei der Herstellung des Trikarballylsäuretriäthylesters wurde nebenbei eine Estersäure erhalten, die durch die Untersuchung als ein Gemisch von einem Diester und einem Monoester erkannt wurde. Es war nun die Möglichkeit vorhanden, dass dieser Diester eine andere Konstitution als der bei der Verseifung erhaltene besass. Durch die Elektrolyse des Kalisalzes desselben bei Gegenwart von essigsaurem Kali musste sich aber in einfacher Weise eine Entscheidung darüber ergeben, denn in diesem Falle war Methylglutarsäureester zu erwarten.

$$\begin{array}{l} CH_2 - COOC_2H_5 \\ | \\ CH - COO - \\ | \\ CH_2 - COOC_2H_5 \end{array} + - COOCH_3 = \begin{array}{l} CH_2 - COOC_2H_5 \\ | \\ CH - CH_3 \\ | \\ CH_2 - COOC_2H_5 \end{array} + 2\,CO_2 \cdot$$

Die Untersuchung des hierbei entstehenden Esters aber ergab nur Aethylbernsteinsäure, sodass also auch in diesem Falle der unsymmetrische Diester vorlag.

Der oben erwähnte Versuch, bei welchem der Diester der Trikarballylsäure der Elektrolyse für sich unterworfen wurde, und welcher zeigte, dass eine Synthese von Brown und Walker nicht eintrat, während bei der Elektrolyse eines Gemisches derselben mit essigsaurem Kalium synthetische Produkte erhalten wurden, legte den Gedanken nahe, ob nicht bei aromatischen Säuren, die ebenfalls, wie Crum-Brown und Walker gefunden, zur Synthese ungeeignet waren, auf diesem Wege eine Synthese erreicht werden könne.

Ein Vorversuch lehrte uns, dass thatsächlich bei der Elektrolyse, z. B. von äthylbenzylmalonsaurem Kalium

$$C_6H_5 - CH_2 - CH\!<\!\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOKa \end{matrix}$$

für sich absolut keine Esterbildung eintrat.

Es wurde nun in gleicher Weise wie beim Diester der Trikarballylsäure die Elektrolyse bei Gegenwart von essigsaurem Kalium vorgenommen. Das sofortige Auftreten von grossen Mengen Esters bestätigte unsere Erwartungen vollständig. Die Untersuchung ergab

nun nicht bloss das Vorhandensein von normal gebildetem α-Methylhydrozimmtsäureester

$$C_6H_5 - CH_2 - CH\begin{cases}COOC_2H_5\\CH_3\end{cases}$$

sondern zu unserer Ueberraschung auch die Anwesenheit des im Sinne der Brown'schen Reaktion gebildeten Dibenzylbernsteinsäureesters

$$\begin{array}{l}C_6H_5 - CH_2 - CH - COOC_2H_5\\ \qquad\qquad\qquad\quad |\\ C_6H_5 - CH_2 - COOC_2H_5.\end{array}$$

Es hat somit die Gegenwart des essigsauren Kaliums die Bildung des symmetrischen Dicarbonsäureresters, welche sonst nicht konstatirt werden kann, in bemerkenswerther Weise begünstigt.

Neben den erwähnten Hauptprodukten waren auch die normalen Nebenprodukte der Elektrolyse derartiger Säuren entstanden, nämlich Hydrozimmtsäure und Zimmtsäure nach folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH\begin{cases}COOC_2H_5\\COO-\end{cases} = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$$
$$+ C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot COOC_2H_5 + 2\,CO_2.$$

K. Elbs und K. Kratz (Journ. pr. Ch. **55.** (1897) 502) empfehlen zur Darstellung des von Elbs früher (Journ. pr. Ch. **47.** (1893) 104) erhaltenen Trichloressigsäuretrichlormethylesters $2\,CCl_3 \cdot COO - = CCl_3 \cdot COO \cdot CCl_3 + CO_2$ als Anodenflüssigkeit eine mässig konzentrirte wässerige Lösung eines Gemisches aus ungefähr gleichen Theilen trichloressigsaurem Natrium und trichloressigsaurem Zink, welche unter Anwendung einer Platinanode mit einer Stromdichte von 40 bis 50 A. auf 1 qdm bei Kühlung mit Eiswasser elektrolysirt wird. Jeweils nach einer Viertelstunde wird der in farblosen Krystallen ausgeschiedene Ester abfiltrirt und nach dreimaliger Elektrolyse die Anodenflüssigkeit erneuert und die verbrauchte als Kathodenflüssigkeit verwendet; die Ausbeute beträgt auf die angewendete Strommenge berechnet 10%—30% der Theorie.

Der Trichloressigsäuretrichlormethylester schmilzt übereinstimmend mit den Angaben von Anschütz und Emery (Ann. d. Chem. 273, 56) bei 34°; von Wasser wird er nicht gelöst, aber allmählich in lösliche Zersetzungsprodukte umgewandelt, von Alkohol sofort aufgenommen und zersetzt; leicht und unverändert löst er sich in Aether, Chloroform, Petroläther und Benzol.

Die Umsetzung mit Wasser erfolgt im Sinne der Gleichung:

$$CCl_3 \cdot COO \cdot CCl_3 + H_2O = CCl_3 \cdot COOH + COCl_2 + HCl.$$

Mit wenig, durch Aether verdünntem Alkohol entsteht Trichloressigsäureester und Chlorameisensäureester:

$$CCl_3 \cdot COO \cdot CCl_3 + 2\,C_2H_5OH$$
$$= CCl_3 \cdot COO \cdot C_2H_5 + ClCOO \cdot C_2H_3 + 2\,HCl,$$

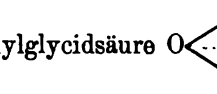
während beim Erwärmen mit einem Ueberschusse von Alkohol sekundär der Chlorameisensäureester in Kohlensäureester übergeht:

$$CCl_3 \cdot COO\,CCl_3 + 3\,C_2H_5OH$$
$$= CCl_3 \cdot COO \cdot C_2H_5 + CO(OC_2H_5)_2 + HCl.$$

Auf eine ätherische Lösung von überschüssigem Anilin wirkt der Ester heftig ein unter Bildung von Diphenylharnstoff neben trichloressigsaurem und salzsaurem Anilin:

$$CCl_3 \cdot COO \cdot CCl_3 + 6\,C_6H_5NH_2 + H_2O = CO(NHC_6H_5)_2$$
$$+ CCl_3 \cdot COOH \cdot NH_2C_6H_5 + 3\,C_6H_5NH_2 \cdot HCl.$$

Analog erhält man durch Einwirkung des Esters auf p-Toluidin p-Ditolylharnstoff, auf α-Naphtylamin α-Dinaphtylharnstoff.

L. W. Pisarjevsky (Journ. der russ. physik.-chemischen Gesellschaft 29, 289; 338) hat bei der Elektrolyse der Kaliumsalze der β-Methylglycidsäure  und der β-Methylglycerinsäure (α—β-Dioxybuttersäure) $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot COOH$ anscheinend keine synthetischen Produkte erhalten; ausser einer nicht näher charakterisirten, Fehling'sche Lösung reduzirenden Substanz konnte er nur Sauerstoff, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Formaldehyd, Acetaldehyd, Ameisensäure und Essigsäure an der Anode nachweisen.

Bekanntlich ist es E. J. Constam und A. v. Hansen gelungen, überkohlensaures Kalium $K_2C_2O_6$ darzustellen (Zeitschr. f. Elektroch. **3.** 137; Jahrb. d. Elektroch. **3.** 301). Ueber die Entstehungsbedingungen dieses Salzes macht nunmehr A. v. Hansen nähere Angaben (Zeitschr. f. Elektrochem. **3.** 445). Als bequemes Verfahren, um rasch den Gehalt an Percarbonat zu ermitteln, erwies sich Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Titriren des hierbei neben Kaliumsulfat und Kohlensäure quantitativ sich bildenden Wasserstoffsuperoxydes $K_2C_2O_6 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,CO_2 + H_2O_2$ mit Kaliumpermanganat.

Beginnt man bei ca. —15° zu elektrolysiren, so ist der Einfluss der Temperatur, bei geringen Schwankungen derselben, wenig bemerkbar, vorausgesetzt, dass die Konzentration der Anodenlauge eine sehr hohe ist. Die Temperatur kann selbst bis auf 0° steigen, ohne die Reaktion merklich zu beeinflussen. Ist jedoch die Kon-

zentration der Pottaschelösung geringer (spez. Gew. unter 1,52), so nimmt die Stromausbeute mit steigender Temperatur wesentlich ab.

Entfernt sich die Konzentration der Anodenlauge selbst nur wenig vom Sättigungspunkte, so erhält man nur sehr wenig oder gar kein festes Percarbonat, da dasselbe in Folge seiner grossen Löslichkeit in verdünnten Laugen in Lösung bleibt. Mit Abnahme der Konzentration sinkt auch die Stromausbeute sehr erheblich.

Um ein an Percarbonat reiches Produkt zu erhalten, erscheint hohe Anodenstromdichte von grösster Bedeutung. (Nach den Beobachtungen bei der Darstellung überschwefelsaurer Salze war dies zu erwarten und die ursprüngliche Angabe, dass eine Aenderung der Stromdichte innerhalb der weiten Grenzen von 1 A. bis 300 A. auf 1 qdm Anodenfläche nur geringen Einfluss ausübe, musste auffallen. D. Ref.) Die Konzentration der Lösung und die Stromdichte soll unter allen Umständen möglichst hoch sein; die Anwendung so tiefer Temperaturen dagegen wie —12° und darunter kann vermieden werden, wenn nur dafür gesorgt wird, dass während der Elektrolyse die Anodenlauge immer gesättigt bleibt.

Die bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung der reinen Pottasche hat meist das spez. Gew. 1,555 bis 1,565. Merkwürdigerweise zeigt diese gesättigte Lösung bei weiterer Erniedrigung der Temperatur keine Neigung zum Auskrystallisiren. Wird dagegen die gewöhnliche Pottasche des Handels genommen, so fällt reichlich Salz aus, sobald die Temperatur um wenige Grade unter 0° sinkt.

Um den Verlauf der Elektrolyse zu veranschaulichen, seien aus einer grossen Anzahl von Versuchen die folgenden herausgegriffen:

I.

Spezifisches Gewicht der Anodenflüssigkeit 1,550.
Volum der Anodenflüssigkeit 51 ccm.
Stromdichte an der Anode pro qdm ca. 40 Ampère.

Ampère	Volt	Temperatur	Dauer in Minuten	Permanganat-Lösung ccm	Percarbonat im ccm	Percarbonat pro Ampère-Stunde
2,5	7,3 bis 7,6	— 14 bis — 10°	15	2,14	0,0375	3,1
			30	4,74	0,0850	3,4
			45	7,15	0,1199	3,3
			60	9,18	0,1609	3,3
			75	10,09	0,2103	3,4
			90	13,30	0,2331	3,1

II.

Spezifisches Gewicht der Anodenflüssigkeit 1,560.

Volum der Anodenflüssigkeit 130 ccm.

Die Anode bestand aus einem Platindraht ca. 48 cm lang und 0,0345 cm dick. Die Oberfläche war daher ca. 5,2 qcm.

Stromstärke 3 Ampère.

Spannung an den Elektroden 8,1 Volt.

Erhalten wurde: 19,5 g Salz von einem Gehalt an reinem Kaliumcarbonat von 92,3 Prozent; mithin reines Percarbonat 18,0 g.

Dauer des Versuches 2 Stunden 30 Minuten.

Stromverbrauch 7,5 Ampère-Stunden.

Percarbonat pro Ampère-Stunde 2,4 g.

Nachdem die Elektrolyse beendet war, wurde titrirt; gefunden wurde in der gesammten Lösung 21,84 g, d. h. pro Ampère-Stunde 2,9 g.

Das Filtrat wurde ebenfalls titrirt und enthielt 3,74 g; demnach sollte die Ausbeute betragen 18,1 g, was nahe mit der gefundenen Zahl übereinstimmt.

Das spezifische Gewicht der Anodenflüssigkeit betrug nach der Elektrolyse nur noch 1,42.

Die Temperatur schwankte zwischen -12^{0} und -10^{0}.

Meist tritt zu Anfang der Elektrolyse ein starker Ozongeruch auf, der aber im weiteren Verlauf bald vollständig verschwindet.

Zur Darstellung grösserer Mengen Kaliumpercarbonat ist der folgende Apparat zweckmässig. Ein cylindrisches Gefäss von passenden Dimensionen, in dem sich eine Thonzelle zur Aufnahme der Kathodenflüssigkeit befindet, wird etwas unterhalb des Randes der Thonzelle mit einem weiten Ansatz versehen. Mit diesem Ansatz ist ein Glasrohr, welches durch den Boden des die Kältemischung enthaltenden Gefässes geht, durch ein Kautschukrohr verbunden. Während der Elektrolyse lässt man nun im Verhältniss wie sich das Percarbonat bildet, mittels eines Trichterrohrs, neue Lauge in den unteren Theil des Anodenraumes fliessen.

Da das spezifische Gewicht der elektrolysirten Lauge geringer ist als der frischen Pottasche-Lösung, vermengen sich beide nicht und die percarbonathaltige Lösung wird nach oben gedrängt und tropft durch den erwähnten seitlichen Ablauf ab. Sorgt man für passend langsamen Zufluss, so kann viele Stunden lang ununterbrochen elektrolysirt werden.

Die abfliessende Lauge passiert eine Vakuumnutsche; obgleich das einmal abfiltrirte Salz immer von neuem mit der Lauge in Berührung kommt, erleidet dasselbe bei der niederen Temperatur nur

in sehr geringem Grade Zersetzung und man erhält ein Salz mit einem Gehalt von 87—93 Prozent an Percarbonat. Die Stromausbeute ist 2,2—2,4 g festes Salz auf eine Ampère-Stunde.

Das gut abgesaugte Salz wird nun auf einer Thonplatte ausgestrichen und dann in einem getrockneten Luftstrom getrocknet. Man erreicht so eine viel schnellere und intensivere Trocknung als im Exsiccator. Nach langem Liegenlassen in letzterem zeigten Proben des Salzes noch 2—4,3 Prozent Wasser, während sie nach zwölfstündigem Verweilen in einem langsamen mit Schwefelsäure und Chlorcalcium getrockneten Luftstrom kaum 0,6—0,8 Prozent Feuchtigkeit mehr enthielten. Gegen Ende der Operation darf die Luft auf ca. 40° erwärmt werden. Bei höherer Temperatur tritt langsam Zersetzung ein; nach einstündigem Erhitzen in einem Luftstrom von 100° hatte der Gehalt an Percarbonat um 6 Prozent abgenommen, nach zwei Stunden um weitere 10 Prozent.

Das so gewonnene Kaliumpercarbonat bildet ein amorphes, schwach blaustichiges Pulver. Die ausgesprochen blaue Färbung des feuchten Salzes verschwindet beim Trocknen fast vollständig.

In Alkohol ist das Salz nur in sehr geringem Grade löslich. — Es war bisher nicht möglich, das Salz aus Wasser umzukrystallisiren. Trägt man dasselbe in Wasser von 0° bis zur Sättigung ein und erniedrigt dann die Temperatur auf —15°, so scheiden sich zwar reichlich Krystalle aus. Diese bestehen jedoch zum grossen Theile aus Eis und zerfliessen nach dem Abfiltriren unter Hinterlassung einer Lösung des Percarbonats.

Dagegen kann man leicht aus einem minderwerthigen Produkt fast reines überkohlensaures Kalium auf folgendem Wege darstellen: in eine ziemlich konzentrirte Lösung von Aetzkali trägt man das Salz im Ueberschuss ein und digerirt nun diesen Ueberschuss während einiger Zeit mit der Lösung bei —5 bis —10°. Hierbei wird das in dem Percarbonat enthaltene Bicarbonat durch das Aetzkali zerlegt, die Pottasche des Produktes geht in Lösung und man erhält nach dem Abfiltriren ein hauptsächlich durch geringe Menge von Aetzkali verunreinigtes Percarbonat. Diese können nun leicht durch Behandeln mit absolutem Alkohol entfernt werden und man gelangt so zu einem Produkt von 95—99 Prozent.

Die Darstellung von überkohlensaurem Natrium und Ammonium ist einstweilen noch nicht gelungen.

Es dürfte hier der geeignete Platz sein, ein mit der Elektrolyse in Zusammenhang stehendes, in seinen Ursachen jedoch noch unzureichend erforschtes Verfahren zu besprechen, welches schon

seit längerer Zeit namentlich von Berthelot mit Erfolg verwendet worden ist. Die sogenannte dunkle elektrische Entladung, wie sie zur Ozonisirung des Sauerstoffes dient, ist nämlich im Stande, aus einfachem gasförmigem Ausgangsmaterial komplizirtere Verbindungen aufzubauen.

S. M. Losanitsch und M. Z. Jovitschitsch berichten (Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. **30.** 135, Zeitsch. für Elektroch. **3.** 432) über eine Reihe von Umsetzungen und Additionen, die ihnen auf diesem Wege gelungen sind; sie benutzten einen Berthelot'schen Ozonisator, welcher durch einen mittels eines Primärstromes von 3—5 Ampère bei 70 Volt gespeisten Ruhmkorff'schen Apparat betrieben wurde; unter diesen Umständen erhielten sie:

Aus Kohlenoxyd und Wasser Ameisensäure;

$$CO + H_2O = HCOOH.$$

Aus Kohlendioxyd und Wasser Ameisensäure und Sauerstoff bezw. Wasserstoffsuperoxyd;

$$CO_2 + H_2O = HCOOH + O.$$

Aus Kohlenoxyd und Wasserstoff Formaldehyd und seine Polymeren;

$$CO + H_2 = HCHO.$$

Aus Kohlendioxyd und Wasserstoff Ameisensäure;

$$CO_2 + H_2 = HCOOH.$$

Aus Kohlenoxyd und Methan Acetaldehyd und seine Polymeren;

$$CO + CH_4 = CH_3 \cdot CHO.$$

Aus Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff Formaldehyd und Schwefel bezw. Thioformaldehyd und seine Polymeren neben Wasser;

$$CO + H_2S = HCHO + S;\ HCHO + H_2S = HCHS + H_2O.$$

Aus Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff Formylchlorid;

$$CO + HCl = HCOCl.$$

Aus Schwefelkohlenstoff und Wasserstoff Schwefelwasserstoff und Kohlenmonosulfid;

$$CS_2 + H_2 = H_2S + CS.$$

Aus Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxyd Kohlenoxysulfid und Kohlenmonosulfid;

$$CS_2 + CO = COS + CS.$$

Aus Kohlenoxyd und Ammoniak Formamid;

$$CO + NH_3 = HCONH_2.$$

Aus Stickstoff und Wasser Ammoniumnitrit;

$$N_2 + 2H_2O = NH_4NO_2.$$

Benzol und ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Fettreihe werden polymerisirt.

Zu diesen Ergebnissen bemerkt A. de Hemptinne (Bull. Acad. roy. Belgique **34.** 269), dass die Entfernung der Wandungen des Ozonisators von grossem Einfluss bei diesen Reaktionen sei; im Allgemeinen sei zwar eine geringe Entfernung der Wandungen für einen raschen und glatten Verlauf günstig, vermuthlich gebe es aber für jede einzelne Reaktion einen besonders geeigneten Wandungsabstand. Aus einem Gemenge von Aethan und Kohlenoxyd wurde neben Acetaldehyd Aceton erhalten, wahrscheinlich nach der Gleichung

$$CH_3 \cdot CH_3 + CO = CH_3 \cdot CO \cdot CH_3.$$

2. Elektrolytische Reduktions- und Oxydationsverfahren.

Ueber die elektrolytische Reduktion aromatischer Nitrokörper liegt aus dem Berichtsjahre nur eine einzige Arbeit vor. W. Löb hat versucht, die von ihm aufgefundene Reaktion (Bericht d. Deutsch. chem. Gesellsch. **29.** 1894), dass in rauchender Salzsäure suspendirtes Nitrobenzol an der Kathode ein Gemisch von o — und p — Chloranilin liefert, zu verallgemeinern.

$$\text{I.}\quad C_6H_5NO_2 + 4H + HCl = C_6H_5NHCl + 2H_2O.$$
$$\text{II.}\quad C_6H_5NHCl = ClC_6H_4NH_2.$$

Es konnte analog diesem Vorgange ein im Ammoniakrest substituirtes Anilin entstehen, welches den Substituenten durch Einwirkung von Säuren in den Benzolkern eintreten lässt gemäss dem Schema:

$$C_6H_5NO_2 + 2H_2 + HX = C_6H_5NHX + 2H_2O$$
$$C_6H_5NHX = C_6H_4XNH_2.$$

Für den Fall einer solchen Möglichkeit war ein grosses Gebiet für Elektrosynthesen erschlossen; die Hauptfrage war demnach bei den in der Zeitsch. f. Elektroch. **3.** 471 beschriebenen Versuchen, die Bedingungen zu ermitteln, unter denen die Reduktion nicht weiter, als nach den obigen Ausführungen beabsichtigt ist, verlaufen kann.

Bei der Reduktion in ameisensaurer Lösung war die Bildung von Amidobenzoesäuren zu erwarten im Sinne der Gleichungen:

$$\text{I.}\quad C_6H_5NO_2 + 4H + HCOOH = C_6H_5NH \cdot COOH + 2H_2O.$$
$$\text{II.}\quad C_6H_5NH \cdot COOH = C_6H_4\begin{cases}NH_2\\COOH\end{cases}.$$

Diese Hoffnung erfüllte sich jedoch nicht. Es entsteht bei der Reduktion hauptsächlich Hydrazobenzol, das sich unter Einwirkung der Säure bereits während der Elektrolyse in ameisensaures Benzidin umlagert. Die Ausbeute an Benzidin beträgt 75 Prozent der berechneten Menge, ziemlich unabhängig von den in nachstehender Tabelle veranschaulichten Versuchsbedingungen.

Versuche.

Nr.	Angewandte Lösung	Spannung	Intensität	Dauer	Temp.
1.	100 ccm Ameisensäure (rein), 3 ccm konz. Schwefelsäure, 25 ccm Nitrobenzol	4—4,5 Volt	0,5—0,8 Ampère	50 Stund.	30°
2.	100 ccm Ameisensäure (rein), 3 ccm konz. Schwefelsäure, 25 ccm Nitrobenzol	4—4,5 Volt	0,6—0,8 Ampère	48 Stund.	30°
3.	300 ccm Ameisensäure, 9 ccm konz. Schwefelsäure, 75 ccm Nitrobenzol	8—9 Volt	15—20 Ampère	6½ St.	40°
4.	100 ccm Ameisensäure, 3 ccm konz. Schwefelsäure, 25 ccm Nitrobenzol	9—30 Volt	11—22 Ampère	2 Stund.	35°—40°
5.	400 ccm Ameisensäure, 12 ccm konz. Schwefelsäure, 100 ccm Nitrobenzol	12—15 Volt	10—20 Ampère	7½ St.	Siedetemp. mit Rückflusskühlung
6.	200 ccm Ameisensäure, 6 ccm konz. Schwefelsäure, 55 ccm Nitrobenzol	12—13 Volt	11—16 Ampère	6½ St.	Siedetemp.

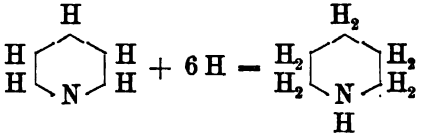
Qualitativ und quantitativ gleich war das Ergebniss bei der Reduktion des Nitrobenzols in essigsaurer und oxalsaurer Lösung.

Versuche.

Nr.	Angewandte Lösung	Spannung	Intensität	Dauer	Temp.
1.	10 g Nitrobenzol, 50 ccm Eisessig, 3 ccm konz. Schwefelsäure	4—5 Volt	1—1,2 Ampère	12 8tund.	30°
2.	10 g Oxalsäure, 10 g Nitrobenzol, 50 ccm Essigsäure (spez. Gew. = 1,071), 3 ccm konz. Schwefelsäure	4—5,5 Volt	1 Ampère	12 Stund.	30°
3.	20 g Oxalsäure, 10 g Nitrobenzol, 100 ccm Essigsäure, 3 ccm konz. Schwefelsäure	4—4,3 Volt	1—1,1 Ampère	10 Stund.	30°
4.	10 g Oxalsäure, 10 g Nitrobenzol, 150 ccm Essigsäure, 3 ccm konz. Schwefelsäure	4—4,3 Volt	1—1,1 Ampère	11 Stund.	30°
5.	50 g Oxalsäure, 50 g Nitrobenzol, 250 ccm Essigsäure, 15 ccm konz. Schwefelsäure	12—18 Volt	10—20 Ampère	6 Stund.	40°

Aus alkoholisch-ammoniakalischer Lösung von Nitrobenzol, welche durch Zusatz von Chlorammonium leitend gemacht war, wurde ausschliesslich Azobenzol und Hydrazobenzol erhalten.

Die Angaben über die elektrolytische Hydrirung des Pyridins zu Piperidin



von Ahrens (Zeitschr. f. Elektroch. **2.** 577, Jahrb. d. Elektroch. **3.** 310) sind von L. Pincussohn (Zeitschr. f. anorg. Chemie **14.** 379) geprüft und nicht bestätigt worden. Trotz vielfältiger Abänderung der Versuchsbedingungen konnte nur wenig oder gar kein Piperidin erhalten werden, sondern lediglich der braune, indifferente, auch von Ahrens gelegentlich beobachtete Körper. (Offenbar hat Ahrens, vielleicht absichtlich, nicht alle Bedingungen veröffentlicht, welche zum Gelingen der Reaktion nöthig sind; eine dieser Bedingungen ist inzwischen bekannt geworden: die Bleikathode muss zuerst mit der Stromleitung verbunden und dann erst in die Kathodenflüssigkeit eingetaucht werden; stellt man, wie üblich, erst den Apparat zusammen, beschickt ihn und schliesst dann den Strom, so erfolgt lediglich die Bildung der amorphen, indifferenten Substanz. D. Ref.)

Das Ahrens'sche Verfahren zur elektrolytischen Hydrirung von Pyridin- und Chinolinbasen ist Gegenstand des D. R. P. Nr. 90308 von E. Merck. Es werden laut Patentschrift mit geringen Abweichungen die von Ahrens angegebenen Versuchsbedingungen eingehalten, wie die Beispiele zeigen:

1. Beispiel.

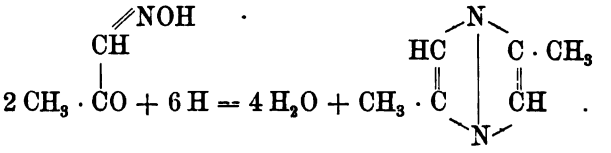
10 kg Pyridin werden in 100 kg 10prozentiger Schwefelsäure gelöst und diese Lösung der Wirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt. Für die Kathoden verwendet man Bleiplatten, für die Anoden kann beliebiges, unlösliches Material verwendet werden; mit einer Stromdichte von $ND_{100} = 10$ Ampère für die Kathode werden gute Resultate erzielt. Die Ausbeute an Piperidin beträgt 95 Prozent der theoretischen Menge.

2. Beispiel:

10 kg Chinolin (oder Chinaldin) werden in 100 kg 10prozentiger Schwefelsäure gelöst und diese Lösung in die Kathodenkammern eines elektrolytischen Zersetzungsapparates gegeben; als Füllungsmittel für die Anodenkammern kann verdünnte (z. B. 10prozentige) Schwefelsäure verwendet werden. Man elektrolysirt, wie oben angegeben.

Aus den resultirenden schwefelsauren Lösungen der hydrirten Basen werden diese durch Alkalien abgeschieden, durch Wasserdampf eventuell die flüchtigen Basen abgetrieben, durch Ausschütteln mit geeigneten Lösungsmitteln, wie Aether, Benzin etc., die nicht flüchtigen Antheile aufgenommen und wie sonst üblich isolirt.

Durch elektrolytische Reduktion von Isonitrosoaceton haben F. B. Ahrens und G. Meissner (Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. **30.** 532) Dimethylpyrazin (Ketin) erhalten:



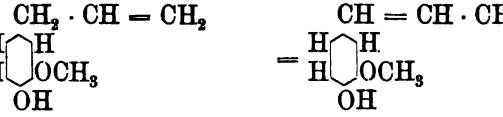
10 gr Isonitrosoaceton, gelöst in 200 gr 5prozentiger Schwefelsäure, wurden in eine als Kathodenraum dienende, mit einer Bleikathode versehene Thonzelle gebracht; als Anodenflüssigkeit diente 5prozentige Schwefelsäure, als Anode Platin. Mit einer Kathodenstromdichte von 3—7 Amp. auf 1 qdm wurde die Elektrolyse bis zu lebhafter Wasserstoffentwickelung fortgesetzt, dann die saure Kathodenflüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether von unverändertem Isonitrosoaceton befreit, mit Alkali übersättigt und destillirt, so lange noch das Destillat alkalisch reagirte; schliesslich wurde das Destillat mit Salzsäure angesäuert und mit Quecksilberchloridlösung gefällt, wodurch man das schwerlösliche, krystallisirte Dimethylpyrazinquecksilberchlorid erhält. Die Ausbeute lässt viel zu wünschen übrig.

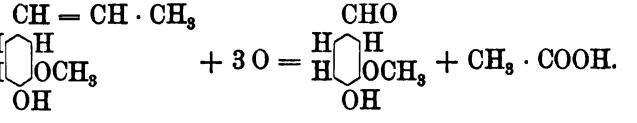
Durch elektrolytische Oxydation von Nitrosopiperidin $C_5H_{10}N \cdot NO$ hatte F. B. Ahrens eine vorläufig als Dipiperidyl $C_{10}H_{20}N_2$ angesprochene Substanz erhalten (Zeitschr. f. Elektrochem. **2.** 579. Jahrb. d. Elektroch. **3.** 317). Neuere Versuche (Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. **30.** 533) haben zu einer verbesserten Darstellungsweise geführt und gezeigt, dass die Substanz nicht die Zusammensetzung $C_{10}H_{20}N_2$, sondern $C_{10}H_{18}N_2$ besitzt, somit ein Diperideïn ist. Die Oxydation an der Anode verläuft so energisch, dass ein Theil des Nitrosopiperidins zu Kohlendioxyd verbrannt wird.

Nach J. Heilpern (Zeitschr. f. Elektrochem. **4.** 89) wird eine Lösung von Azobenzol $C_6H_5N = NC_6H_5$ in konzentrirter Schwefelsäure unter nicht näher angegebenen Versuchsbedingungen an der Anode hydroxylirt. Als Hauptprodukt entsteht in guter Ausbeute ein Tetraoxyazobenzol $C_{12}H_6N_2(OH)_4$. In Alkalien sowie in konzentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit kirschrother, in Eisessig mit gelber Farbe; aus der Lösung in Säuren fällt sie durch

Wasserzusatz als dunkelrother Niederschlag aus, der nach dem Trocknen eine grüne, glänzende, amorphe Masse bildet. Durch Acetylirung erhält man ein aus Alkohol und Aether in rothgelben Nadeln krystallisirendes Triacetylderivat $C_{12}H_6N_2(OH)(CO_2 \cdot CH_3)_3$ vom Schmelzp. 240—242°. (In der Originalmittheilung werden der Verbindung, wohl durch zwei Druckfehler, 4 Acetylgruppen und die Zusammensetzung $C_{18}H_{15}O_7N_2$ zugeschrieben. D. Ref.) Tetraoxyazobenzol färbt Wolle und Baumwolle mit gelber Farbe licht-, wasch- und säureecht an.

Zur Herstellung von Vanillin aus Eugenol durch Elektrolyse wird nach F. v. Heyden Nachf. (D. R. P. Nr. 92007) Eugenol erst durch Alkalien in Isoeugenol umgelagert und dann elektrolytisch oxydirt:

I. 

II. 

Als Anodenflüssigkeit dient Isoeugenolalkali, als Kathodenflüssigkeit Natronlauge oder Sodalösung. Während der Elektrolyse wandert Alkalimetall von der Anode zur Kathode, welches man zweckmässig durch Zusatz von Alkali während oder schon vor der Elektrolyse ersetzt.

Die Anodenzelle beschickt man z. B. mit einer Flüssigkeit, welche etwa 15 Prozent Isoeugenol in überschüssiger Natronlauge enthält. Die Kathodenzelle wird mit einer 10—20 prozent. Natronlauge gefüllt.

Geeignet ist eine Anodenstromdichte von 1300 Amp. auf 1 qm und eine Temperatur von 60°. Man unterbricht die Elektrolyse, bevor alles Isoeugenol oxydirt ist, schüttelt die Anodenflüssigkeit mit Aether aus, entzieht der ätherischen Lösung durch Bisulfat das Vanillin und verarbeitet die Vanillinbisulfitlösung in bekannter Weise.

Seit dem Jahre 1884 besitzt die Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering in Berlin ein Patent (D. R.-P. Nr. 29771) auf die Darstellung von Jodoform, Bromoform und Chloroform auf elektrolytischem Wege aus den entsprechenden Halogenverbindungen der Alkalien und alkalischen Erden bei Gegenwart von Alkohol, Aldehyd oder Aceton in der Wärme. Bei der Darstellung von Jodoform soll während der Elektrolyse ununterbrochen Kohlensäure ein-

geleitet werden. Ueber den Verlauf der Reaktion war nichts Näheres bekannt. Nunmehr liegen zwei Arbeiten, von K. Elbs u. A. Herz (Zeitschr. f. Elektroch. 4. 113), sowie von F. Foerster u. W. Meves (Ebenda 4. 268) vor, welche sich mit der elektrolytischen Darstellung des Jodoforms beschäftigen, sich ergänzen und den Gang des Prozesses sowie die einzuhaltenden Versuchsbedingungen klar legen. Wirkt in Gegenwart von Alkalicarbonat in der Wärme Jod auf Alkohol ein, so lässt sich das Endergebniss der Umsetzung darstellen durch die Gleichung I. oder II.

I. $CH_3 \cdot CH_2OH + 8J + H_2O = CHJ_3 + HCOOH + 5HJ.$
II. $CH_3 \cdot CH_2OH + 10J + H_2O = CHJ_3 + CO_2 + 7HJ.$

Diese Umsetzung kann vortheilhaft dadurch herbeigeführt werden, dass durch eine mit Alkohol versetzte wässerige Lösung von Jodkalium und Soda ein elektrischer Strom geleitet wird, der aus Jodkalium die Ionen Jod und Kalium verfügbar macht. Die Jodionen geben an der Anode ihre Ladung ab, so dass die Aufgabe des Stromes darin besteht, kontinuirlich an der Anode Jod frei zu machen, welches dann mit dem Alkohol nach der obenstehenden Gleichung reagirt. Je geringer die Stromdichte an der Anode ist, desto vollständiger kann sich das freiwerdende Jod mit der Anodenflüssigkeit umsetzen. Der bei dieser Reaktion entstehende Jodwasserstoff bezw. das Kalium- oder Natriumsalz desselben werden durch den Strom wieder zerlegt, wobei an der Anode Jod, an der Kathode Alkali verfügbar wird. Zum grössten Theile regenerirt sich also das nicht an Kohlenstoff gebundene Jod fortlaufend und nur ein kleiner Theil desselben wird an der Anode in jodsaures Alkali umgewandelt.

Die Versuche von Elbs u. Herz zeigen, dass niemals Ameisensäure in der Anodenflüssigkeit auftritt und somit die Gleichung II den thatsächlichen Vorgang ausdrückt; es sind deshalb die angeführten Ausbeuten stets nach dem aus dieser Gleichung sich ergebenden theoretischen Werthe (1,468 gr CHJ_3 für 1 Ampère-Stunde) berechnet. Bei allen Versuchen waren durch eine Thonzelle Kathoden- und Anodenraum getrennt; als Anode diente stets ein Platindrahtnetz von annähernd 1 qdm Gesammtoberfläche, als Kathodenflüssigkeit mässig konzentrirte Sodalösung, als Anodenflüssigkeit Lösungen von Jodkalium und Soda in Gemischen von Wasser und Alkohol und zwar betrug die Summe der angewandten Raumtheile von Wasser und Alkohol stets 120 ccm.

Tabelle A fasst die zur Feststellung des Einflusses der Temperatur ausgeführten Versuche zusammen. Es betrug durchweg die

Anodenstromdichte 0,5 Amp. auf 1 qdm, der Gehalt an Jodkalium 10 gr, an Alkohol von 96 Volumprozent 20 ccm.

Die für die Jodoformbilduug günstigste Temperatur liegt hiernach zwischen 60° und 70° C.; auch die Bildung der Jodsäure nimmt unter sonst gleichen Umständen im Allgemeinen mit der Temperatur zu. Bei den Versuchen Nr. 5 und 7 trat freies Jod überhaupt nicht auf, dagegen liess sich bei Nr. 7 deutlich der Geruch nach Aethyljodid wahrnehmen, ohne dass es jedoch gelang, diese Substanz in sicher nachweisbaren Mengen zu gewinnen; auch bei einigen anderen Versuchen lag die Sache ebenso.

Tabelle A.

Nr.	Strommenge in A.-St.	Temperatur	Na_2CO_3 in g	HJO_3 in g		Ausbeute an CHJ_3		Auftreten von freiem Jod spätestens nach A.-St.
				zu Ende des Versuches	nach 0,5 A.-St.	in g	in % der Theorie	
1	1,0	20°	12	0,127	—	0,304	20,7	0,25
2	0,5	30°	12	0,047	0,047	0,350	47,6	0,25
3	0,5	40°	12	0,060	0,060	0,402	54,8	0,42
4	1,25	50°	12	0,124	0,068	1,289	70,3	1,0
5	2,0	60°	12	0,307	0,095	2,118	72,2	—
6	1,5	60°	6	0,087	0,053	1,710	77,7	1,5
7	1,5	70°	6	—	—	1,524	69,2	—

Tabelle B zeigt, dass unter sonst gleichen Bedingungen mit wachsendem Sodagehalte die Ausbeute an Jodoform schwach sinkt, an Jodsäure stark ansteigt. Die Anodenstromdichte war stets 0,5 A. auf 1 qdm, die Temperatur 60° C., der Gehalt an Jodkalium 10 g, an Alkohol 20 ccm.

Tabelle B.

Nr.	Strommenge in A.-St.	Na_2CO_3 in g	HJO_3 in g		Ausbeute an CHJ_3		Auftreten von freiem Jod spätestens nach A.-St.
			zu Ende des Versuches	nach 0,5 A.-St.	in g	in % der Theorie	
1	1,0	3	0,0140	0,0130	1,150	78,3	0,75
2	1,5	6	0,0866	0,0527	1,710	77,7	1,5
3	2,0	12	0,3070	0,0948	2,118	72,2	—

Bei der in Tabelle C niedergelegten Versuchsreihe wurde bei gleichbleibendem Gehalt an Soda die Menge des Jodkaliums gestei-

gert und bei Versuch Nr. 1 war soviel Jodsäure gebildet, dass schon nach 1,4 A.-St. sich beim Ansäuern der Probe festes Jod ausschied, welches behufs Titration durch Alkoholzusatz in Lösung gebracht werden musste.

Die Stromdichte an der Anode betrug durchweg 0,5 Amp. auf 1 qdm, die Temperatur 60° C., der Gehalt an Soda 6 g, an Alkohol 20 ccm.

Tabelle C.

Nr.	Strom-menge in A.-St.	KJ in g	HJO_3 in g		Ausbeute an CHJ_3		Auftreten von freiem Jod spätestens nach A.-St.
			zu Ende des Ver-suches	nach 0,5 A.-St.	in g	in % der Theorie	
1	1,5	5	0,3790	0,1280	1,238	56,2	—
2	1,5	10	0,0866	0,0527	1,710	77,7	1,5
3	1,25	15	0,0288	0,0164	1,706	93,0	1,25

Es war zu vermuthen, dass der Betrag der Bildung von Jodsäure und von Jodoform auch von der Menge des vorhandenen Alkohols abhängen würde, insofern als jene sich in stärkerem Maasse bilden musste, wenn das verfügbare Jod nicht an jeder Stelle so viel Alkohol vorfinden würde, um sich sogleich mit demselben zu Jodoform umzusetzen und somit der Oxydation anheimfiele. Diese Vermuthung bestätigte sich, wie die Versuchsreihe der Tabelle D zeigt.

Die verwendete Anodenstromdichte war 0,5 Amp. auf 1 qdm, die Temperatur 60° C., der Gehalt an Soda 6 g, an Jodkalium 10 g.

Tabelle D.

Nr.	Strom-menge in A.-St.	Alkohol in ccm	HJO_3 in g		Ausbeute an CHJ_3		Auftreten von freiem Jod spätestens nach A.-St.
			zu Ende des Ver-suches	nach 0,5 A.-St.	in g	in % der Theorie	
1	1,0	10	0,1620	0,1000	1,074	73,2	0,87
2	1,5	20	0,0866	0,0527	1,710	77,7	1,5
3	1,5	30	0,0336	0,0222	1,778	80,7	1,5

In einigen anderen Versuchen wurde der Einfluss der Stromdichte an der Anode auf die Ausbeute an Jodoform, sowie der Werth derselben in den verschiedenen Abschnitten des Stromdurchgangs untersucht. Bei allen diesen Versuchen bestand die ursprüngliche Anodenflüssigkeit aus 6 g Soda (wasserfrei), 10 g Jodkalium, 20 ccm

Alkohol (96 Volumprozent), 100 ccm Wasser. In Tabelle E sind die Ergebnisse der Versuche zusammengestellt; sie wurden alle derart ausgeführt, dass nach je 0,5 Amp.-St. Stromdurchgang der Strom unterbrochen, die Anodenflüssigkeit ausgegossen und mindestens $1^1/_2$ Stunden stehen gelassen wurde. Die einzelnen Apparattheile wurden in ein besonderes Gefäss abgespritzt, das gesammte ausgeschiedene Jodoform auf ein Filter gebracht und lufttrocken gewogen, die für sich abgesaugte Anodenflüssigkeit wiederum 0,5 Amp.-St. elektrolysirt und diese Behandlung so lange fortgesetzt, bis bei einer Unterbrechung in der Flüssigkeit sich freies Jod zeigte. Die Ergebnisse beweisen, dass bei der gewählten Zusammensetzung des Elektrolyten eine Anodenstromdichte von mehr als 1 Amp. auf 1 qdm ungünstig ist und dass die Ausbeuten an festem Jodoform vom Beginn des Versuches bis zur Sättigung der Flüssigkeit mit Jodoform gering sind, mithin die erste Wägung dieser Substanz jeweils kein zutreffendes Maass für den Verlauf der Umsetzung liefert, sondern nur relative Bedeutung hat.

Tabelle E.

Ausbeute an CHJ_3 in den Abschnitten.

Nr.	Stromdichte in Amp. auf 1 qdm Anodenoberfläche	0,0–0,5 A.-St.		0,5–1,0 A.-St.		1,0–1,5 A.-St.		1,5–2,0 A.-St.		2,0–2,5 A.-St.	
		in g	in % der Theorie	in g	in % der Theorie	in g	in % der Theorie	in g	in % der Theorie	in g	in % der Theorie
1	0,5	0,457	62,2	0,526	71,7	0,617	84,1	0,652	88,8	0,617	84,1
2	1,0	0,418	57,0	0,549	74,7	0,639	87,0	0.450	61,3	—	—
3	1,5	0,396	53,9	0,503	68,5	0,556	75,7	0,589	80,2	—	—
4	2,0	0,337	45,9	0,409	55,7	0,447	60,9	0,530	72,2	—	—
5	2,5	0,295	40,2	0,410	55,9	0,483	65,8	—	—	—	—
6	3,0	0,270	36,8	0,367	50,0	0,521	71,0	—	—	—	—
7	3,5	0,272	37,0	0,388	52,9	—	—	—	—	—	—
8	4,0	0,288	39,2	—	—	—	—	—	—	—	—

Die gewonnenen Daten gestatteten den Schluss, dass zur Erzielung guter Ausbeuten an Jodoform ein kontinuirliches Verfahren vortheilhaft sein musste, wobei mit einer 1 Amp. auf 1 qdm nicht übersteigenden Anodenstromdichte bei 60° C. eine aus 5 g Soda, 10 g Jodkalium, 20 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser bestehende Lösung elektrolysirt wird und allstündlich das ausgeschiedene Jodoform entfernt sowie die Anodenflüssigkeit durch Zusatz von Soda, Jodkalium und Alkohol wieder auf den ursprünglichen Gehalt gebracht wird. Die Jodsäure kann sich nur sehr langsam bis zu einer

störenden Höhe anreichern, da ihre Bildung nur nebensächlich und nicht proportional der Zeit, sondern weit langsamer vor sich geht. Der Versuch bestätigte die Richtigkeit dieses Schlusses; schon in der dritten Amp.-St. betrug die Ausbeute in einem Falle 97,3 %, in einem andern 97,7 % der berechneten Menge an Jodoform; die Substanz war fein krystallinisch, nur ganz schwach gelb gefärbt und vollkommen rein. Es lassen sich also in einem kontinuirlichen Verfahren ohne Schwierigkeit nahezu quantitative Ausbeuten erzielen.

Weiterhin wurden einige Versuche angestellt unter Weglassung des Diaphragmas; durch die reduzirende Wirkung des an der Kathode verfügbaren Wasserstoffs musste die Bildung des Jodoforms mehr oder minder beeinträchtigt werden und bereits entstandenes aber noch nicht fest ausgeschiedenes Jodoform konnte einer Reduktion unterliegen. Es lässt sich jedoch durch eine hohe Stromdichte an der Kathode, durch erhebliche Entfernung der beiden Elektroden und ähnliche Maassnahmen die schädliche Reduktionswirkung in enge Grenzen einschränken. Beispielsweise lieferte ein Versuch, wobei die Anode auf dem Boden des Gefässes, die Kathode von kleiner Oberfläche in den oberen Flüssigkeitsschichten angebracht war, mit einem Elektrolyten aus 5 g Soda, 20 g Jodkalium, 20 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser und einer Anodenstromdichte von 0,8 Amp. auf 1 qdm bei 4 Volt Badspannung schon in der ersten A.-St. eine Ausbeute von nahezu 60 % der Theorie, was beweist, dass auch unter diesen Umständen bei kontinuirlichem Betriebe sich Ausbeuten erzielen lassen, welche nicht weit hinter den mit Anwendung eines Diaphragmas erhaltenen zurückstehen. Die Beschaffenheit des erzeugten Jodoforms war tadellos.

Ein Versuch, an Stelle der Anode aus Platindrahtnetz eine solche aus Nickeldrahtnetz zu benutzen, schlug fehl; es bildete sich hauptsächlich Nickeloxydulhydrat und nur nebenbei Jodoform.

Aus Aceton kann Jodoform elektrolytisch nur in sehr schlechter Ausbeute erhalten werden, da sich reichlich Nebenprodukte bilden. Ganz undurchführbar erwies sich die elektrolytische Darstellung von Bromoform und Chloroform aus Lösungen von Soda und Bromkalium bezw. Chlorkalium in wässerigem Alkohol.

Die Untersuchungen von F. Foerster und W. Meves über die Herstellung von Jodoform auf elektrolytischem Wege stimmen in wesentlichen Punkten mit denen von K. Elbs und A. Herz überein, und wo sich Abweichungen zeigen, rühren sie von geänderten Versuchsbedingungen her. Während nämlich Elbs und Herz nur nebenbei ohne Diaphragma arbeiteten und zur Erlangung ihrer quan-

titativen Ergebnisse stets eines Apparates mit Diaphragma sich bedienten, elektrolysirten Foerster und Meves ohne Diaphragma. Sie benutzten als Gefäss für die Elektrolyse einen etwa 500 ccm fassenden kleinen Batteriebecher, in welchem sich 400 ccm des 60 g Jodkalium, 20 g Soda und 80 ccm Alkohol enthaltenden Elektrolyten befanden. Er war von einem stets auf 60—65° gehaltenen Wasserbade umgeben und mit einem grossen Gummistopfen dicht abzuschliessen. Durch diesen hindurch gingen die in Glasröhren eingeschmolzenen Zuleitungsdrähte zu den senkrecht einander parallel aufgehängten Elektroden, von denen die mittlere mit einer wirksamen Fläche von 85 qcm als Anode diente; sie bestanden alle aus Platin, doch können als Kathoden ebensogut auch Bleibleche dienen. Die Kathoden wurden mit Pergamentpapier umhüllt. Zwischen den Elektroden waren zwei Gaszuleitungsrohre angebracht, und endlich trug der Gummistopfen noch ein Gasableitungsrohr. An diese Zersetzungszelle waren ausser Strom- und Spannungsmesser ein Knallgasvoltameter nach Oettel und ein Kupfervoltameter angeschlossen; durch letzteres wurde die verbrauchte Strommenge bestimmt und ersteres gestattete, in jedem Augenblick durch Vergleich der von ihm mit der in der Zelle entwickelten Wasserstoffmenge den Vorgang zu überwachen. Verläuft derselbe ganz glatt, so wird in der Zelle und im Knallgasvoltameter in derselben Zeit genau die gleiche Menge Wasserstoff auftreten; ein Fehlbetrag des letzteren in der Zelle deutet auf eine stattfindende Reduktion hin; es soll dieser Fehlbetrag im Folgenden stets in Hunderttheilen des vom Knallgasvoltameter gelieferten Wasserstoffes angegeben werden.

Die Umhüllung der Kathoden mit Pergamentpapier ist wesentlich. Unterbleibt diese Vorsichtsmassregel, so dringen nicht unerhebliche Antheile des an der Anode freiwerdenden Jods nach der Kathode und setzen sich mit dem hier entstandenen Kalihydrat um, ehe sie Zeit und Gelegenheit gefunden haben, an der Bildung von Jodoform Theil zu nehmen. Eine Reduktion des letzteren an der Kathode dürfte, wenn sie überhaupt eintritt, nur in sehr untergeordnetem Maasse stattfinden. Dass die Schutzwirkung der Umhüllung mit Pergamentpapier eine befriedigende ist, zeigen folgende mit einer Stromdichte von 1 Amp./qdm. ausgeführte Versuche:

	Stromausbeute an Jodoform	Wasserstoff-fehlbetrag
Kathode nicht umhüllt . . .	49,8%	28,0%
„ umhüllt	97,1%	0,4%

Hinsichtlich seiner Dauerhaftigkeit hat sich das Pergamentpapier für den in Rede stehenden Zweck ganz ausgezeichnet bewährt; konnten

doch alle Versuche mit derselben Umhüllung durchgeführt werden, ohne dass diese schadhaft wurde.

Diese Anordnung gestattet gegenüber der von Elbs und Herz gewählten die gleiche Jodoformmenge mit erheblich geringerem Aufwande an elektrischer Energie darzustellen.

Da nämlich eine Zwischenschaltung von Pergamentpapier den Widerstand einer Zersetzungszelle nur unwesentlich erhöht, kann man in diesem Falle mit viel geringeren Spannungen auskommen als sie bei Anwendung einer Thonzelle nöthig sind.

Bei gleicher Anodenoberfläche brauchten E. und H. zur Erzielung einer Stromstärke bis zu 2 Amp. 4 Volt, von 2,5 bis 3 Amp. 6 Volt Spannung, während diese für die genannten Stromstärken bei dem Apparate von F. und M. nur 2 bis 2,5 Volt betrug, was eine Ersparniss von 50 bis 60% an elektrischer Energie bedeutet.

In dem Schering'schen Patente, D. R. P. Nr. 29771, findet sich die Vorschrift, Kohlensäure durch den Elektrolyten durchzuleiten; E. und H. erklären dies für überflüssig, was bei ihrer Arbeitsweise in der That zutrifft; arbeitet man dagegen, wie F. und M., ohne Thonzelle, so ist das Einleiten eines Kohlensäurestromes zur Erlangung einer guten Ausbeute an Jodoform unerlässlich.

Für die Jodoformbildung ist nämlich, wie man seit langem weiss, das Vorhandensein von kohlensaurem Alkali nothwendig, von freiem Alkali dagegen hinderlich. Eine Thonzelle hemmt den Uebertritt des an der Kathode auftretenden Alkalis zur Anodenflüssigkeit, welche in der Hauptsache nur an Jodkalium und Soda verarmt und durch zeitweiligen Zusatz dieser Salze, wie E. und H. auch vorschreiben, auf einem geeigneten Gehalte erhalten werden muss.

Lässt man aber die Thonzelle fort, so hindert nichts das an der Kathode entstehende freie Alkalihydrat, sich mit der Anodenflüssigkeit zu vermischen und die Entstehung freier Säure zu verhindern. Wie aber Gleichung II. zeigt, treten auf 10 an der Anode abgeschiedene Aequivalente Jod nur 9 Aequivalente Säure auf, wenn dieses mit dem Alkohol unter Jodoformbildung sich umsetzt, während an der Kathode ja gleichzeitig auch 10 Aequivalente freies Kali sich bilden. Es wird also bei der elektrolytischen Darstellung des Jodoforms ohne Thonzelle freies Alkalihydrat in der Lösung erscheinen. Da aber dieses die Stromausbeuten an Jodoform beeinträchtigt, so ist es nöthig, dasselbe durch Einleiten eines Kohlensäurestromes in den Elektrolyten in dem Maasse, wie es sich bildet, in Carbonat überzuführen. Man sieht, obgleich E. und H. die Anwendung der Kohlensäure für überflüssig erklären, besteht doch zwischen ihren

und den, die Angaben des Schering'schen Patentes bestätigenden Erfahrungen von F. und M. kein eigentlicher Gegensatz, es wird vielmehr in beiden Fällen auf verschiedenen, den Versuchsanordnungen entsprechenden Wegen das gleiche, als richtig erkannte Ziel angestrebt, die Anodenflüssigkeit auf einer gewissen geringen Alkalität zu erhalten.

Der Einfluss der verhältnissmässig kleinen Mengen freien Alkalis, welche bei der Jodoformbildung durch Elektrolyse auftreten, giebt sich durch eine Verminderung der Stromausbeute an Jodoform und ein Ansteigen des Fehlbetrages an Wasserstoff in der Zersetzungszelle kund. Die folgenden 3 Versuchsreihen, welche in der hier beschriebenen Weise ausgeführt wurden, geben hierüber Aufschluss.

Vers.-Nr.	Kupfermenge im Kupfervoltameter in g	Erhaltene Jodoformmenge in g	Ausbeute an Jodoform in Hunderttheilen der Theorie	Wasserstoffehlbetrag in Hunderttheilen	Menge des am Schluss des Versuchs in der Lösung enthaltenen Kaliumjodates in g
			Versuchsreihe 1.		
1	11,1	10,8	78,2	5,0 bis 4,4	0,9
2	11,5	11,5	80,5	1,0 bis 4,1	0,4
3	11,0	12,7	93,0	0,8 bis 3,8	0,3
			Versuchsreihe 2.		
4	17,7	12,9	58,4	4,6 bis 5,8	1,5
5	23,9	16,2	54,4	8,2 bis 11,3	3,1
6	22,7	22,5	79,2	7,1 bis 5,4	0,6
			Versuchsreihe 3.		
7	9,6	9,2	77,1		
8	11,7	12,7	87,5		
9	10,1	7,3	58,2		
10	8,8	6,5	59,4		
11	9,3	8,9	77,0		

Bei der ersten wurde die Elektrolyse unter langsamem Durchleiten von Kohlensäure ausgeführt, bei der zweiten wurde Wasserstoff und nur zuletzt, bei Versuch 6, Kohlensäure eingeleitet, und bei der dritten wurde anfangs (Versuch Nr. 7 und 8) und zum Schluss (Versuch Nr. 11) im Kohlensäurestrom, dazwischen im Wasserstoffstrom gearbeitet. Zu jeder Versuchsreihe wurde eine frische Lösung von der oben erwähnten Zusammensetzung angewandt und erhielt während der Versuche nach je 8 bis 10 Ampèrestunden einen Zusatz von 20 ccm Alkohol und jedesmal, nach Entfernung des entstandenen Jodoforms, von ebensoviel Jodkalium, als diesem entsprach. Die Stromdichte betrug durchgehends etwa 2 Amp./qdm. Bei Versuchs-

reihe 1 und 2 wurde je dreimal bei jedem Versuch die aus der Zersetzungszelle entweichende Wasserstoffmenge mit der im Knallgasvoltameter entwickelten verglichen, wobei sich stets kleine Schwankungen zeigten; die angegebenen Werthe stellen die Grenzen dar, zwischen denen die Ergebnisse lagen. Am Schluss der Versuche wurde die in der Lösung vorhandene Jodatmenge bestimmt.

Die Menge der in einer gegebenen Zeit in den zur Jodoformgewinnung dienenden Elektrolyten einzuleitenden Kohlensäure hängt natürlich von der Menge des in Carbonat überzuführenden Alkalis, also von der gewählten Stromstärke ab. Man darf ihre Menge nicht allzusehr steigern, da sonst die Lösung durch freies Jod sich braun färbt und auch dies eine Verminderung der Stromausbeute an Jodoform herbeizuführen geeignet ist. Die günstigsten Verhältnisse liegen dann vor, wenn eine kleine Menge Bicarbonat zugegen ist und die Lösung während der Elektrolyse eine blassgelbe bis strohgelbe Farbe zeigt. Dieser Zustand lässt sich verhältnissmässig am leichtesten bei etwas höheren Stromdichten innehalten. Während in der vom Versuch Nr. 11 übrig bleibenden Lösung bei einer Stromdichte von etwa 3 Amp./qdm unter Einleiten eines sehr schwachen, zeitweise unterbrochenen Kohlensäurestromes eine Ausbeute an Jodoform von nur 56% der der Strommenge entsprechenden erzielt wurde, stieg diese bei einem erneuten Versuch auf 73%, als durch einen lebhafteren Kohlensäurestrom die Lösung auf schwach gelber Farbe erhalten wurde. Natürlich wird sich der Einfluss freien Kalis bei einer gegebenen Stromstärke um so sichtbarer machen, je geringer die Menge des Elektrolyten ist, in je grösserer Konzentration es also auftritt.

Je höher die angewandte Stromdichte ist, um so mehr sind Unregelmässigkeiten im Verlauf der im Elektrolyten sich abspielenden Vorgänge möglich. Deshalb sinkt die Stromausbeute an Jodoform nicht unwesentlich mit steigender Stromdichte. Die Erfahrungen von F. und M. stehen hier in gutem Einklange mit denen von E. und H.

Bei gut geleiteter Operation entstanden:

bei	1	Amp./qdm	95 bis	97%
„	2	„	80 „	93 „
„	3	„	73 „	79 „

Jodoform, auf die angewandte Strommenge berechnet.

Schliefslich wurde auch die Frage ins Auge gefasst, inwieweit eine kontinuirliche Darstellung des Jodoforms nach dieser Arbeitsweise möglich sei.

Im dem Maasse als in einem und demselben Elektrolyten Jodkalium in Jodoform verwandelt wird, reichert sich in ihm kohlensaures

Kalium an. Es war somit zu entscheiden, wie weit dies geschehen kann, ohne dass dadurch die Ausbeuten an Jodoform sich verringern. Bei den längsten Versuchsreihen, welche mit dem gleichen Elektrolyten unter stetem Ersatz des zur Jodoformbildung verbrauchten Jodkaliums ausgeführt wurden, entstanden bei der Stromdichte von 2 Amp./qdm bei einem dauernden Gehalt von 60 g Jodkalium in 400 ccm der Lösung das eine Mal 59 g, das andere Mal 66 g Jodoform, welche einem Verbrauch von 75 bezw. 83 g Jodkalium entsprechen, d. h. 55 bis 58 v. H. des der Lösung im ganzen zugeführten Jodkaliums. In keinem Falle machte sich eine deutliche Verminderung der Stromausbeute bemerkbar; das stimmt ziemlich überein mit den Ergebnissen von Elbs und Herz, welche fanden, dass bei einer Stromdichte von 0,5 Amp./qdm. eine Verdoppelung des Sodagehaltes des Elektrolyten nur wenig an der Jodoformausbeute ändert. Es wurde nun weiterhin dem Elektrolyten soviel Kaliumcarbonat zugesetzt, als entstanden wäre, wenn man in die Lösung im Laufe der Elektrolyse allmählich 300 g Jodkalium eingetragen hätte, so dass, wenn schliesslich der Gehalt des Elektrolyten an diesem Salz immer noch 60 g betragen hätte, 80 v. H. des angewendeten Jodkaliums in Jodoform verwandelt wären; die Lösung enthielt in 100 ccm ausser den ursprünglich zugefügten 5 g Soda 25 g Kaliumcarbonat, sowie, wie erwähnt, 15 g Jodkalium. Bei der Stromdichte von 2 Amp./qdm. betrug die Stromausbeute dann aber nur 43 v. H. und der Wasserstofffehlbetrag 34 v. H.; während sonst das Jodoform inmitten der Lösung auskrystallisirte und sich am Boden der Zersetzungszelle ansammelte, trat es bei diesem Versuche als dichte, die Anode bedeckende Kruste auf, welche sich von Zeit zu Zeit ablöste und deutlich Einschlüsse von freiem Jod zeigte. Man wird also zweckmässig eine so starke Anreicherung von kohlensaurem Alkali vermeiden, wie sie bei diesem Versuch gewählt war.

Man kann nun aber vorher am geeigneten Punkte mit dem weiteren Zusatz von Jodkalium zum Elektrolyten aufhören und versuchen, die von diesem Salze noch in der Lösung vorhandene Menge vollends in Jodoform überzuführen. Eine Verminderung des Jodkaliums bis auf 5 g in 100 ccm brachte nach den Ergebnissen von E. und H. bei der Stromdichte von 0,5 Amp./qdm ein Herabgehen der Stromausbeute an Jodoform auf 56,2 % hervor, während gleichzeitig die Menge des entstandenen Kaliumjodates stark in die Höhe ging. Als die Lösung, welche neben der üblichen Menge Soda und Alkohol nur 4 g Jodkalium in 100 ccm enthielt, bei 2 Amp./qdm Stromdichte 4 Stunden der Elektrolyse unterworfen wurde, entstan-

den 2,8 g Jodoform, entsprechend 28,4% der zu erwartenden Stromausbeute, und der Wasserstofffehlbetrag stieg auf 37%. Man sieht, die Ausnutzung der letzten Antheile des Jodkaliumgehaltes der Lösung zur Jodoformbereitung erfolgt nur unter verhältnissmässig grofsem Aufwande an elektrischer Energie, und man wird wohl gut daran thun, auf sie zu verzichten und die Mutterlaugen anderweitig aufzuarbeiten.

F. Vogel hat die Reaktionsprodukte der als Anode dienenden Kohlenarten zum Gegenstand eines Vortrages gewählt (Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, 18) und glaubt zu dem Schlusse berechtigt zu sein, dass eine vollständige Verbrennung der Kohle im hydroelektrischen Elemente undurchführbar sei.

Ueber die elektrolytische Zuckersaftreinigung nach dem Verfahren von Schollmeyer und Huber findet sich eine Mittheilung von A. Baudry in der Zeitschr. f. Elektroch. **3.** 321. Da der wesentliche Inhalt dieses Berichtes schon im Jahrb. d. Elektroch. **3.** 323 besprochen ist, so genügt es, hierauf zu verweisen.

Auf dem Gebiete der elektrolytischen Gerberei ist kaum etwas Neues zu berichten. Einen hierher gehörigen Apparat hat sich Worms patentiren lassen (Engl. Patent Nr. 19428 von 1895).

Ein aus Holz angefertigte Trommel *A* ist mit einer Beschickungsöffnung *B* versehen, welche während des Betriebes durch die Thür *C* verschlossen gehalten wird. Mittels des Rohres *D* führt man die Gerbbrühe durch eins der Zapfenlager der Trommel; dasselbe ist zu diesem Zwecke hohl angelegt. Auch der andere Zapfen ist hohl, und enthält ein Sicherheitsventil *a*, durch das die in der Trommel sich entwickelnden Gase bei gewünschtem Drucke entweichen können. Den im Innern der Trommel angebrachten, aus Kupferdrähten bestehenden Elektroden *f* und *f'*, welche an den Kupferringen *E* und *E'* befestigt sind, wird der Strom mittels der auf den Flächen *b* und *b'* schleifenden Bürsten *F* und *F'* zugeführt.

G bezeichnet ein Manometer, *H* ein Thermometer.

Der Antrieb zur Drehung der Trommel erfolgt von den auf der Welle *O* angebrachten Riemenscheiben *P* und *Q* aus, unter Vermittlung des Zahnradgetriebes *N*, *M*.

Mittels der Widerstände *R* regelt man die Stromstärke.

Beim Inbetriebsetzen des Apparates füllt man so viel Wasser ein, dass die zuerst eingebrachten Häute vollständig bedeckt sind. Nun lässt man 50% vom Gewichte der zu gerbenden Häute Gerbstoffextrakt von 20° Bé. und ausserdem 5% eines vegetabilischen (?)

Lösungsmittels hinzufliessen. Nach Verschluss der Oeffnung *B* lässt man die Trommel rotiren. Sobald dann die langsam steigende Temperatur etwa die Höhe von 15° C. erreicht hat, wird der elektrische Stromkreis geschlossen und wirkt vorläufig so lange, bis etwa die Hälfte der zum Gerben nöthigen Zeit verflossen ist. Man unterbricht dann die Stromleitung, um jetzt durch das Rohr *D* eine der ersten gleiche Menge Gerbstoffbrühe einzulassen. Indem man fortfährt zu drehen, hält man die Temperatur bis zum Schlusse auf 25 bis 30° C.

Für leichtere Häute dauert der Betrieb 24 bis 48 Stunden, für mittlere und schwere Häute von 60 bis 105 Stunden, nach welcher Zeit man das Sicherheitsventil zum Ablassen der Gase öffnet und endlich die nun fertigen Häute aus der Trommel herausnimmt.

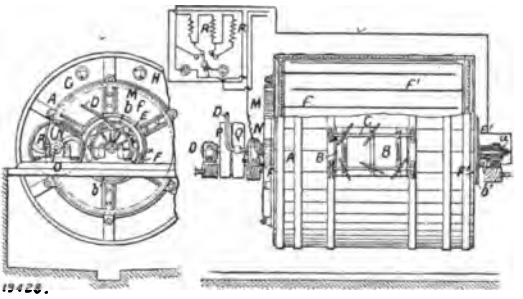


Fig. 201 und 202.

C. E. S. Philipp (Elektrochem. Zeitschr. **3.** 153) hat Milch elektrolysirt, bis sie sich in eine durchscheinende Flüssigkeit verwandelte, wobei sich in der Anode Caseïn und Fett abschied. Versuche zur Konservirung der Milch mittels elektrolytischer Entziehung eines Theils des Caseïns blieben ohne Erfolg.

Eine Zusammenstellung von Beispielen über den günstigen Einfluss der Elektricität auf das Wachsthum und die Tragfähigkeit der Pflanzen findet sich in der Elektrotechn. Zeitschr. **17.** 773 (Rundschau) und 783 (Referat) sowie ein Auszug dieser Veröffentlichungen in der Zeitschr. f. Elektrochem. **3.** 320. Aus der Gesammtheit der bisher vorliegenden Beobachtungen wird der Schluss gezogen, dass es bei solchen Pflanzen, für welche jede Veredelung und Verbesserung der Produkte eine grofse Wertherhöhung zur Folge hat, z. B. bei Tabak, vortheilhaft erscheine, die Elektrokultur anzuwenden.

Deutsche Patente.

Merck, Piperidin aus Pyridin. Nr. 90308 von 1896.

Constam, v. Hausen und Aluminium-Industrie-Gesellschaft, Kaliumpercarbonat. Nr. 91612 von 1896.

von Heyden Nachf., Vanillin aus Isoeugenol. Nr. 92007 von 1896.

Diehl, Extraktionsverfahren für Gerbstoffe. Nr. 93939 von 1898.

Kellner, Reduktion organischer Verbindungen. Nr. 94736 von 1896.

Wolffenstein und Bandow, Hydrorotarnin aus Cotarnin. Nr. 94949 von 1896.

Cerych, Anreichern von Gerbstoffbrühen. Nr. 95187.

Ranson, Entfärbung von Zuckersaft. Nr. 95204.

Chemische Fabrik auf Aktien vormals Schering, Alkamine der cyklischen Acetonbasen. Nr. 95623 von 1896.

Englische Patente.

Water Proofing Co., Elektrolytische Behandlung von Stoffen, um sie wasserdicht zu machen. Nr. 8323 von 1896.

Jebsen, Torfkohle. Nr. 15513 von 1897.

Worms, Gerbeapparat. Nr. 19428 von 1895.

Chemische Fabrik auf Aktien vormals Schering, Vinyldiacetonalkamine. Nr. 20697 von 1896.

The Electric Rectifyingand Refining Co., Elektrolytische Reinigung und Entfärbung von Lösungen; Altern alkoholischer Flüssigkeiten. Nr. 28763 und Nr. 29965 von 1896.

Amerikanische Patente.

Deininger, Apparat zum Altern alkoholischer Flüssigkeiten. Nr. 584050 von 1897.

Pond, Behandlung von Faserstoffen. Nr. 588084 und Nr. 588085 von 1897.

Bleichen und Desinfiziren.

Ueber die direkte Verwerthung elektrischer Wirkungen für diesen Zweck liegen nur sehr wenige neue Arbeiten vor, und auch diese sind, soweit sie nähere Beachtung verdienen, noch kaum als abgeschlossen zu betrachten. So sind z. B. die Ansichten über die Wirksamkeit von Röntgen- und anderen Strahlen auf Bakterien noch sehr getheilte.

Zur Herstellung von Bleiflüssigkeiten empfiehlt Andreoli die Elektrolyse von Bisulfitlösungen.

Pond's Apparat zum Bleichen von Stroh und anderen Rohstoffen für die Papierfabrikation (U. S. A. P. Nr. 588085) ist ein aus drei Abtheilungen bestehender Bottich. In der mittleren Abtheilung befindet sich die zu bleichende Substanz nebst einem mit Pumpe versehenen Rohre zur lebhaften Bewegung der Flüssigkeit. In den äusseren Zellen sind die Elektroden, in der einen die Ano-

den, in der anderen die Kathoden angeordnet. Als Elektrolyt dient eine Alkalichloridlösung, aus welcher das während der Elektrolyse entstehende Alkalihydrat die Intercellulose extrahiren, das Chlor die Faser bleichen soll.

Auf dem Umwege über Ozon scheint man zu recht brauchbaren Ergebnissen gekommen zu sein. Repin berichtet aus dem Pasteur-schen Institute über recht erfolgreiche Versuche zum Sterilisiren von Trinkwasser mittels Ozon (Rev. Gen. des Sciences 15. Juli 1897). Unter Berücksichtigung von Ohlmüller's Entdeckung, dass alle übrigen organischen Substanzen vor den Mikroben von Ozon angegriffen werden, filtrirte man das Trinkwasser, um es dann der Einwirkung von Ozon auszusetzen. Dies geschah einmal, indem man mit Hilfe von Apparaten von Tindall, Schnelle und van der Sleen ozonisirte Luft durch das Wasser blies; viel wirksamer erwies sich aber die Einführung des Wassers als Sprühregen in von ozonisirter Luft durchströmte Kammern. Das städtische Wasserwerk zu Oudshoorn in Belgien hat die Ozonreinigung seit mehr als einem Jahre zu allgemeinster Befriedigung im Betriebe. Ueber die Kosten des Verfahrens werden nur ganz allgemeine Angaben aufgestellt. Für einen täglichen Verbrauch von 300000 cbm, wie er in Paris stattfindet, soll eine Anlage von 3000 P. S. erforderlich sein.

In Jones' Apparate zum Sterilisiren von Flüssigkeiten (U. S. A. P. Nr. 592735) bilden die in Schlangenlinien parallel laufenden Wände, oder bei geraden Wänden die abwechselnd von diesen in das Innere vorspringenden Zwischenwände die Elektroden, zwischen denen die zu sterilisirende Flüssigkeit hindurchläuft.

Um die während der Elektrolyse nach dem Verfahren von Hermite, Paterson und Cooper (Engl. P. Nr. 2197 von 1896) entstehende Lösung haltbarer zu machen, soll dieselbe durch Zusatz von etwas Aetznatron oder Kalk schwach alkalisch gemacht werden. Der Zusatz kann während oder nach Schluss der Elektrolyse geschehen.

Amerikanische Patente.

Pond, Behandlung von Faserstoffen. Nr. 588084 und 588085.

Englische Patente.

Hermite, Paterson & Cooper, elektrolytische Herstellung von Desinfektionsflüssigkeiten. Nr. 2197 von 1896.

Crawford, Herstellung von Desinfektions- und Bleichmitteln. Nr. 14852 von 1896.

Hargreaves u. Armstrong, Herstellung von Bleich- und Desinfektionsmitteln. Nr. 18589 von 1896.

Apparate.

Elektroden.

Wenn es an sich schon schwierig ist, auf Plattenelektroden eine überall gleichmässige Stromdichte aufrecht zu erhalten, ohne gleichzeitig eine etwa vorgeschriebene Badspannung zu überschreiten, so entstehen da, wo die erforderliche Stromdichte mit solchen Elektroden unter gegebenen Bedingungen erreicht werden kann, oft ganz erhebliche Kosten, wie z. B. bei Verwendung von Platin als Elektrodenmaterial.

Durch zahlreiche Versuche hat Kellner nun nachgewiesen, dass die Stromdichte leichter erhöht und geregelt werden kann, wenn man das Elektrodenmaterial in Form von spitzen oder kantigen Körpern, statt, wie allgemein üblich, mit möglichst glatten Flächen verwendet. Er hat ferner als wichtig erkannt, die Spitzen und Kanten so anzuordnen, dass die von ihnen ausgehenden Kraftlinien, wenn auf eine Ebene projizirt, nicht zusammenfallen. Das praktische Ergebniss dieser Entdeckung ist eine wesentliche Ersparniss an Elektrodenmaterial bei hohen Stromdichten gegenüber den Plattenelektroden. Ebenso wurde beobachtet, dass gewisse Nebenreaktionen, z. B. Reduktionen durch Wasserstoff und dergleichen in diesem Falle wesentlich eingeschränkt werden.

Die folgenden Versuchsresultate werden von besonderem Interesse sein:

An einem Kupferdraht wurden Platindrähte von je 0,1 mm Durchmesser befestigt und innerhalb einer Salzlösung alle parallel zu einander vertikal gegen eine Schicht Quecksilber von 0,05 qcm gerichtet. Beim Stromdurchgange (Drähte Anode, Quecksilber Kathode) wurde eine Potentialdifferenz von 5,35 Volt aufrecht erhalten. Derselben Kathodenfläche gegenüber wurden auch Platinplatten verwendet. Vergleichende Versuche zeigten nun, dass bei gleicher Potentialdifferenz die von der Spitze eines jeden Platindrahtes ausgehende Stromdichte 5,8 mal grösser war, als auf einem gleich grossen Theile der Platinplatte. Zwei Drähte konnten eine Kathodenfläche wirksamer bestrahlen, wie eine etwa 100 mal schwerere Platte.

Kellner empfiehlt daher, unlösliche Elektroden in der Weise herzustellen, dass man Platindrahtgaze in einen Rahmen aus dielektrischem Materiale einspannt oder Platten aus solchem mit Platindrähten überzieht. Als Entfernungen für die Drähte werden 3—5 mm genannt. Engl. Pat. Nr. 16057 von 1896.

Stephany hat auf Elektroden ein deutsches Patent erhalten, das aber identisch ist mit den im vorigen Bande dieses Jahrbuches erwähnten Höpfner'schen Patenten.

Peyrusson, welcher bei der Herstellung der ihm früher patentirten Schraubenelektroden auf Schwierigkeiten gestossen ist, hat sich nun parallel laufende oder übereinander gestellte Spiralelektroden patentiren lassen (D. R. P. Nr. 94296). Er verwendet jetzt thatsächlich Elektroden, wie sie Planté für seine ersten Akkumulatoren wählte.

Nach ihrem neuesten englischen Patente Nr. 11133 von 1896 bringen G. und G. W. Bell die Kohleanoden unterhalb der dazu gehörigen Quecksilberkathoden an. Zu diesem Zwecke geben sie den Anoden dach-, kasten-, rinnen- oder glockenförmige Gestalt mit nach unten gekehrten Hohlräumen. Die nach oben gekehrten konvexen Flächen dieser Elektroden sind mit einem Isolirmateriale überzogen. Das als Kathode dienende Quecksilber ruht auf einem Diaphragma, welches das Dach des Anodenraumes bildet.

Der Anodenraum enthält die Salzlösung, der Kathodenraum auf das Quecksilber geschichtetes Wasser. Das Chlor wird unter den konkaven Elektrodendächern weg für sich, oder mit der lebhaft cirkulirenden Salzlösung abgeführt.

Unter den Dächern können auch noch Ergänzungselektroden zur Vergrösserung der Fläche angeordnet werden; auch ist eine Form beschrieben, bei welcher die Anoden als Platten oder Stäbe unter einem Dache aus dielektrischem Materiale angebracht sind. Die Patentschrift enthält zahlreiche Abbildungen verschiedener Ausführungsarten der Anodensysteme.

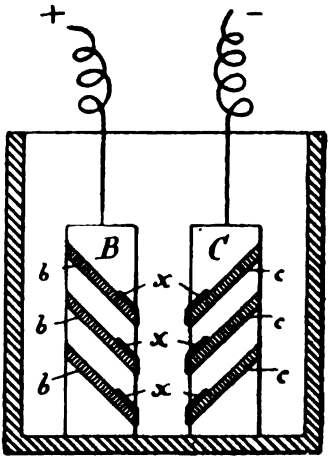


Fig. 203.

Le Royer, Bonna und van Berchem gestalten Elektroden, an denen sich Gase entwickeln, so, dass die Gase getrennt voneinander nach entgegengesetzten Richtungen abgeführt werden. Die Elektroden *B C* (Fig. 203) erhalten zu diesem Zwecke Jalousieform. Um nun zu verhindern, dass die an der untersten Kante der einzelnen, die Jalousie-Elektrode zusammensetzenden geneigten Platten *b c* sich entwickelnden Gasbläschen unmittelbar nach aufwärts steigen und sich vermischen, anstatt an der Plattenneigung hinauf nach aussen

zu gleiten, wird jede der Platten am unteren Theile mit einem geeigneten Isolirmaterial x überzogen, am zweckmässigsten derart, dass letzteres sowohl die Vorderkante wie den vorderen Theil der Oberseite bedeckt, in Folge dessen an diesen Stellen die Gasentwickelung ausgeschlossen bleibt.

Für Dronier's Elektrodenanordnung (D. R. P. Nr. 91897), bei welcher die einzelnen Polstäbe an rostähnlichen, auf Vorsprüngen im Deckel eines Schmelzgefässes ruhenden Rahmen hängen, ist uns thatsächlich kein Fall bekannt, in welchem wir diese Erfindung anwenden würden.

In Fällen, in denen es erwünscht ist, einen Metallniederschlag von der ursprünglichen Kathode abzulösen, und ersterer so fest auf letzterer haftet, dass diese nur schwierig und oft bis zur Unbrauchbarkeit beschädigt abgelöst werden kann, wendet man nach den Patenten von Street (U. S. A. P. Nr. 592802) und der Electrometallurgical Company (D. R. P. Nr. 89780) als Kathoden nicht massive Körper, sondern nach den in Fig. 204—206 dargestellten Art aufgewickelte Hohlkörper an, so ist es ja ein Leichtes, das Volumen derselben durch Anziehen der Bleche von innen aus zu verringern und damit den Niederschlag als Hohlkörper zurückzulassen.

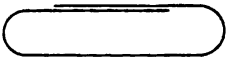


Fig. 204.

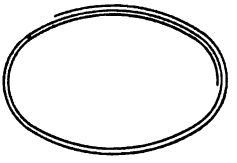


Fig. 205.

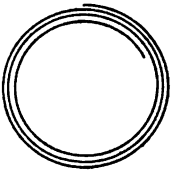


Fig. 206.

Connor (Engl. P. Nr. 26059 von 1896) vergiesst die Enden von Kohlestäben in Blei. Der Bleiblock soll dann mit einer nichtleitenden, dem Elektrolyten und den Produkten der Elektrolyse widerstehenden Masse bekleidet werden, sodass die Kohlen der Hauptlänge nach frei in den Elektrolyten stehen.

Blei legt sich nicht dicht genug an die Elektroden an, um einen guten Kontakt zu gewährleisten.

Woolf's Elektrode (U. S. A. P. Nr. 578070) besteht aus einem Streifen Platinblech, der Länge nach an einer Seite eingegossen in einen Stab aus billigerem Metalle, der bis auf eine für den Anschluss an die Leitung vorgesehene Stelle mit Glas, Emaille oder Kautschuk überzogen ist.

Boucher's Elektrolysirapparat besteht aus einem Elektrodensystem, in welchem eine an isolirtem Leiter aufgehängte Kohlenplatte von einer durchlochten Metallplatte in geringer Entfernung umgeben ist (U. S. A. P. Nr. 587696).

Diaphragmen.

Quecksilberhäute bilden sich bei von Appleyard angestellten Versuchen, wenn Gelatineplatten, feuchtes Leder und ähnliche permeable Stoffe als Scheidewände zwischen zwei Quecksilberkörpern standen, die in den Stromkreis eingeschaltet waren, auf der Seite des Körpers, welcher mit dem positiven Pole der Batterie verbunden war. Die Quecksilberhaut blieb auf dem Diaphragma auch nach dem Herausnehmen aus dem Quecksilber haften.

Der Autor glaubt, dass sich diese Erscheinung praktisch verwerthen lasse, wo es darauf ankäme grosse Flächen mit Quecksilber zu überziehen, wie bei der Goldextraktion, und bei der Herstellung von Elektroden für galvanische Elemente (vielleicht auch zur Herstellung von Diaphragmen für die Elektrolyse von Alkalisalzlösungen? — Red.). Proc. of the phys. Soc. London, Bd. 15, S. 119.

Zum Schutze der an elektrischen Schmelzgefässen beschäftigten Arbeiter stellt Hunt (U. S. A. P. Nr. 582923) das metallene Schmelzgefäss auf einer metallenen Arbeitsbühne auf. Da nun der Arbeiter gezwungen wird, beim Abstechen des Metalles oder bei anderen Arbeiten, bei denen er mit den Schmelztiegel in Berührung kommen kann oder muss, auf eine Metallplatte zu treten, die dasselbe Potential hat, wie der Tiegel und das darin befindliche Metall, so wird er durch elektrische Schläge nicht mehr belästigt.

Wehrlin hat für den Laboratoriumsgebrauch einige recht brauchbare Apparate in der Z. f. Elektrochemie, Bd. III, S. 450 angegeben.

Amerikanische Patente.

Woolf, Elektrode. Nr. 578070.
Baker, Diaphragma. Nr. 579250.
Turner, elektrolytischer Apparat. Nr. 578171.
Deuther, Elektrode. Nr. 582721.
Le Sueur, Elektrolyse. Nr. 583330.
Kellner, Diaphragma. Nr. 585387.
Boucher, Apparat zur Elektrolyse. Nr. 587696.
Brown, Apparat zur Feststellung von Stromverlusten Nr. 587698.
Thum, elektrolytischer Apparat. Nr. 588035.
Placet, Auskleidung für Tiegel und Oefen. Nr. 589221.
Darling, poröses Diaphragma. Nr. 590826.
Bossard, Fällapparat. Nr. 586894.
Marshal, Diaphragma. Nr. 592802.
Motz, elektrolytischer Apparat. Nr. 592973.

Deutsche Patente.

Wright, Strommesser. Nr. 91074.
Le Royer, Bonna und van Berchem, Elektrode. Nr. 91175.
Wright, Strommesser. Nr. 91429.
Blackmann, Anode. Nr. 92612.
Secrétan, Elektrode. Nr. 92811.
Deuther, Elektrode. Nr. 93882.
Hertel, Elektroden. Nr. 93978.
Marx, säurefeste Gefässe. Nr. 94847.
Brod, Hitzdrahtmessgeräth. Nr. 95005.
Silberstein, Schutzhülle für Elektroden. Nr. 95269.

Englische Patente.

Holland, elektrolytischer Apparat. Nr. 12149 von 1896.
Lessing, Kohlen. Nr. 6751 von 1896.
Heil, Braunstein-Kohleelektroden. Nr 29307 von 1896.
Peyrusson, Apparat zur Elektrolyse. Nr. 5616 von 1896.
Le Royer, Bonna und van Berchem, elektrolytischer Apparat. Nr. 13690 von 1896.
Poore, Elektrolyse. Nr. 16852 von 1896.
Secrétan, Anoden. Nr. 14584 von 1896.
Street, Elektroden. Nr. 11338 von 1896.
Störmer, Anoden. Nr. 14393 von 1896.
Kellner, elektrolytischer Apparat. Nr. 16057 von 1896.
Aluminium-Industrie A.-G., elektrolytischer Apparat. Nr. 21027 von 1896.
Connor, Elektroden. Nr. 26059 von 1896.

Empfehlenswerthe Veröffentlichungen
aus dem Jahre 1897.

---

1. Mathematik, Physik, Mechanik und Elektrotechnik.

Die Elektricität. Von Dr. Gustav Albrecht. (Mit 38 Abbildungen.) 137 S. Heilbronn bei Schröder & Co. Preis geb. 2 Mk.

Lehrbuch der Elektricität und des Magnetismus mit besonderer Berücksichtigung der neueren Anschauungen über elektrische Energieverhältnisse und unter Darstellung der den Anwendungen in der Elektrotechnik zu Grunde liegenden Prinzipien. Von Dr. J. G. Wallentin. (Mit 230 Holzschnitten.) 394 S. Stuttgart bei F. Enke.

Die Elektricität und ihre Anwendungen. Ein Lehr- und Lesebuch von Dr. L. Grätz, A.-o. Prof. an der Universität München. VI. Auflage. Verlag von J. Engelhorn, Stuttgart. 1897. Preis 7 Mk.

Elektrische Ströme. 10 Vorträge über die physikalischen Grundlagen der Starkstromtechnik. Von E. Cohn, Prof. der Physik in Strassburg. Verlag von S. Hirzel, Leipzig. 180 Seiten. Geh. 3,60 Mk.

Grundzüge der Wechselstrom-Technik. Von Prof. Dr. Richard Rühlmann. Verlag von Oskar Leiner, Leipzig. 1897.

Elektrische Fernschnellbahnen der Zukunft. Von Max Schiemann, Civilingenieur für elektrische Bahnen. Verlag von O. Leiner, Leipzig. 1897.

Die elektrischen Strassenbahnen mit stationären Akkumulatoren. Von Ludwig Schröder. Julius Springer in Berlin und R. Oldenbourg in München.

Dynamomaschinen und elektrische Leitungen. I. Ergänzungsheft von Bd. XVI des Skizzenbuches für den praktischen Maschinen-Konstrukteur. Herausgegeben von W. H. Uhland. Verlag von G. Kühtmann, Dresden. 1897.

Die elektrischen Beleuchtungsanlagen. Von Dr. Alfred Ritter von Urbanitzky. III. Aufl. Verlag von A. Hartleben, Wien, Pest, Leipzig. Preis 3 Mk.

Haustelegraphie. Von P. Jenisch. Verlag von Max Rockenstein, Berlin. 1897.

Die isolierten elektrischen Leitungsdrähte und Kabel. Von Hugo Wietz. Verlag von Oskar Leiner, Leipzig. 1897. Preis 7 Mk.

Elementare Vorlesungen über Elektricität und Magnetismus von Sylvanus P. Thompson, Prof. der Physik am techn. College zu London. Autorisirte deutsche Uebersetzung von Dr. A. Himstedt. II. Aufl. Verlag der Laupp'schen Buchhandlung, Tübingen. 1897. Preis 7 Mk., geb. 8 Mk.

Leitfaden der Physik. Von Dr. J. Heussi. 14. Auflage, bearbeitet von H. Weinert. Verlag von Otto Salle in Berlin. 144 Seiten mit 36 Seiten Anhang.

Physikalisches Praktikum. Von Eilhard Wiedemann-Erlangen und Hermann Ebert-Kiel. Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig. 1897. Preis 9 Mk.

Einführung in die Elektrotechnik. Von Dr. Theodor Erhard, Bergrath und Professor an der Bergakademie Freiberg. Mit 95 Figuren im Text. 183 Seiten. Leipzig bei J. A. Barth. Preis 4 Mk., geb. 4,80 Mk.

Wegweiser für die elektrotechnische Fachlitteratur. II. Auflage. Verlag von Hachmeister & Thal, Leipzig. 1896. — Ein Schlagwortkatalog der Bücher und Zeitschriften für Elektrotechnik und verwandte Gebiete, einschliesslich der wichtigeren ausländischen Litteratur.

Formeln und Tabellen für den praktischen Elektrotechniker. Hülfs- und Notizbuch von Prof. Wilh. Biscan. III. Auflage. Verlag von Oskar Leiner, Leipzig. 1897.

Die elektrischen Messinstrumente. Von Prof. W. Biscan. (Mit 28 Abbildungen.) Leipzig bei O. Leiner.

Leitfaden der Körperberechnung für gewerbliche Schulen, sowie zum Selbstunterricht für den Maschinentechniker von E. Schultz, wissenschaftlicher Lehrer an der Königlichen Maschinenbau- und Hüttenschule zu Duisburg. Verlag von G. D. Baedeker, Essen. 1897.

Zahlenbuch. Entworfen von C. Cario. Ausgeführt, herausgegeben und verlegt von H. C. Schmidt, Hannover. 1896.

Notes et Formules de l'ingénieur, du constructeur-mécanicien, du métallurgiste et de l'électricien par Barre et Vigreux. 11. Auflage. Verlag von E. Bernard & Cie., Paris. 1897.

2. Theoretische und technische Chemie.

Vorlesungen über allgemeine Hüttenkunde. Uebersichtliche Darstellung aller Methoden der gewerblichen Metallgewinnung, eingeleitet durch eine ausführliche Schilderung aller in Betracht kommenden Eigenschaften der Metalle und ihrer Verbindungen, und abgeschlossen durch eine Uebersicht aller wichtigen Apparate und Hilfsmittel. Für Studierende des Hüttenfaches, Hütten-Ingenieure und Chemiker, auf Grund der neuesten Aufschlüsse und Erfahrungen bearbeitet von Dr. Ernst Friedrich Dürre, Professor der Hüttenkunde und Probirkunst an der technischen Hochschule zu Aachen. 1. Hälfte. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. 1898.

Die **Frankfurter Metallgesellschaft** und **Metallurgische Gesellschaft A.-G.** geben bereits seit einigen Jahren statistische Zusammenstellungen über Blei, Kupfer, Zink, Zinn, Silber, Nickel und Aluminium sowie metallurgisch-technische Berichte heraus, von denen der letzte die Jahre 1895 und 1896 behandelt.

Handbuch der Ziegelfabrikation. Die Herstellung der Ziegel, Terrakotten, Röhren, Platten, Kacheln, feuerfesten Waren und aller anderen Baumaterialien aus gebranntem Thon umfassend. Unter Mitwirkung von Baurath Friedrich Hoffmann bearbeitet von K. Dümmler. Verlag von W. Knapp, Halle a. S.

Handbuch der Metallgiesserei. Von Dr. F. Wüst, Lehrer an der kgl. Hüttenschule zu Duisburg. Verlag von Bernhard Friedrich Voigt, Weimar. 1897. Preis 6 Mk.

Praktische Uebungen in der Maassanalyse. Anleitung zur Erlernung der Titrirmethode. Von Dr. Clemens Winkler, Professor der Chemie an der königlichen Bergakademie Freiberg, königl. sächs. Geh. Bergrath. II. Auflage. Verlag der Engelhardt'schen Buchhandlung, Freiberg i. S. 1897.

Tafeln zur quantitativen chemischen Analyse. Von W. Hampe, Professor an der königl. Bergakademie Clausthal. IV. Auflage. Verlag der Grosse'schen Buchhandlung, Clausthal. 1897.

Die Untersuchung der Schmiermittel und verwandter Produkte der Fett- und Naphtaindustrie von D. Holde, Vorsteher der Abtheilung für Oelprüfung an der Königlichen mechanisch-technischen Versuchsanstalt zu Charlottenburg. Berlin, Julius Springer. 1897. Preis 7 Mk.

Das Studium der technischen Chemie an den Universitäten und technischen Hochschulen Deutschlands und das Chemikerexamen. Von Prof. Dr. Ferd. Fischer. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig. 1897.

3. Theoretische und technische Elektrochemie.

Le four electrique. Par Henry Moissan, membre de l'institut. Verlag von G. Steinheil, Paris. 1897.

Elektrische Oefen, Entwicklung, Bau und Betrieb derselben zur Gewinnung von Metallen, Carbiden und anderen metallurgisch wichtigen Produkten. Von Dr. W. Borchers, Verlag von W. Knapp, Halle a. S. 1897.

Die Akkumulatoren. Eine gemeinfassliche Darlegung ihrer Wirkungsweise, Leistung und Behandlung. Von Dr. Karl Elbs, ord. Prof. an der Universität Giessen. II. Auflage. Verlag von J. A. Barth, Leipzig. 1896.

Die Akkumulatoren für stationäre elektrische Anlagen. Von Dr. Carl Heim, Prof. an der kgl. techn. Hochschule zu Hannover. II. Auflage. Verlag von Oskar Leiner, Leipzig. 1897. Preis 3 Mk.

Praktisches Handbuch der Acetylenbeleuchtung und Calciumcarbidfabrikation. Von G. Pelissier, deutsch von Dr. A. Ludwig. Verlag von S. Calvary & Co., Berlin. 1898. Preis geb. 6 Mk.

Calciumcarbid und Acetylen in Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft. Von Dr. Jovan P. Panactović. Verlag von Ambrosius Barth, Leipzig. Preis 3,60 Mk.

Calciumcarbid und Acetylen. Ihr Wesen, ihre Darstellung und Anwendung für die Bedürfnisse der Praxis dargestellt von Fr. Liebetanz, Sekretär des Calciumcarbid- und Acetylengas-Vereins. Verlag von Oskar Leiner, Leipzig. 1898. Preis 8 Mk.

Elektricität direkt aus Kohle. Von Etienne de Fodor. Verlag von A. Hartleben, Wien, Pest, Leipzig. 1897.

Electric Smelting and Refining: The extraction and treatment of metals by means of the electric current. Being the second edition of **„Elektrometallurgie"** by Dr. W. Borchers. Translated, with additions, by W. G. Mc Millan. London: Charles Griffin & Co. 1897.

Elektrochemische Uebungsaufgaben. Für das Praktikum sowie zum Selbstunterricht zusammengestellt von Dr. Felix Oettel. Verlag von W. Knapp, Halle. 1897. Preis 3 Mk.

Grundzüge der Elektrochemie. Von Dr. Walther Löb. (Mit 43 in den Text gedruckten Abbildungen.) In Original-Leinenband 3 Mk. Verlag von J. J. Weber in Leipzig.

Angewandte Elektrochemie. I. Bd.: **Die Primär- und Sekundär-Elemente.** Von Dr. Franz Peters. Verlag von A. Hartleben, Wien, Pest, Leipzig. 1897. Preis 3 Mk.

Quantitative Analyse durch Elektrolyse. Von Dr. A. Classen. Vierte, umgearbeitete Auflage. 249 Seiten mit 74 Textabbildungen und 6 Tafeln. Verlag von Jul. Springer in Berlin. Preis geb. 8 Mk.

Theorie und Praxis der analytischen Elektrolyse der Metalle. Von Dr. Bernhard Neumann. VIII und 224 Seiten mit 65 Abbildungen. Verlag von W. Knapp in Halle. Preis 7 Mk.

4. Regelmässig erscheinende Werke.

(Jahresberichte, Kalender u. dgl.)

Fortschritte der Elektrotechnik. Vierteljährliche Berichte. Herausgegeben von Dr. K. Strecker. IX. Jahrgang. (Das Jahr 1895.) 3. und 5. Heft. Verlag von J. Springer, Berlin. 1897.

Jahrbuch der Chemie. Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie, unter Mitwirkung von H. Beckurts-Braunschweig, C. A. Bischof-Riga, E. F. Dürre-Aachen, J. M. Eder-Wien, P. Friedländer-Wien, C. Häussermann-Stuttgart, F. W. Küster-Marburg, J. Lewkowitsch-Manchester, M. Märcker-Halle, F. Röhrmann-Breslau, K. Seubert-Hannover, E. Valenta-Wien, herausgegeben von Richard Meyer, Braunschweig. VI. Jahrgang, 1896. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig. 1897. Preis geh. 14 Mk., geb. in Kaliko 15 Mk., in Halbfranz 16 Mk.

Jahrbuch der Elektrochemie. Berichte über die Fortschritte des Jahres 1896. Im wissenschaftlichen Theile bearbeitet von Dr. W. Nernst, ord. Prof. an der Universität Göttingen, Direktor des Institutes für physikalische Chemie und Elektrochemie. Im technischen Theile bearbeitet von Dr. W. Borchers, Lehrer an der Königl. Maschinenbau- und Hüttenschule zu Duisburg. Verlag von W. Knapp, Halle a. S. 1897. Preis 12 Mk.

Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie für 1896. Von Prof. Dr. F. Fischer. Verlag von O. Wiegand, Leipzig. 1897.

The Mineral Industrie, its statistics, technology and trade, in the United States and other countries, to the end of 1896. Vol. V. Ed. by Richard P. Rothwell. New York and London: The Scientific Publishing Company. 1897.

Reichs-Chemikerkalender für das Jahr 1898 von Dr. K. Hoffmann. Verlag von Eduard Baldamus, Leipzig.

Chemikerkalender 1898. Von Dr. R. Biedermann. 19. Jahrgang. Verlag von J. Springer, Berlin.

Fehlands Ingenieurkalender 1898, für Maschinen- und Hütteningenieure, herausgegeben von Th. Beckert-Duisburg und A. Pohlhausen-Mittweida. 20. Jahrgang. Verlag von J. Springer, Berlin.

Berg- und Hüttenkalender für 1898. Verlag von G. D. Bädeker, Essen.

Technisches Auskunftsbuch für das Jahr 1898. Von Hubert Joly, Begründer und Inhaber des „Eisenwerk Joly, Wittenberg."

J. A. Berly's Universal Electrical-Directory. Verlag von H. Alabaster, Gatehouse & Co., London, England. 1897. Preis 6 sh.

Elektrotechnikers Notizkalender für 1897/98, erschienen im Verlage von Schulze & Co., Leipzig, bildete eine Festgabe zur V. Jahresversammlung des Verbandes deutscher Elektrotechniker im Juni 1897 in Eisenach. Er ist noch zum Preise von 1 Mk. zu beziehen.

Anton von Kerpely's Bericht über die Fortschritte der Eisenhüttentechnik im Jahre 1893. Von Th. Beckert, Direktor der königl. Maschinenbau- und Hüttenschule in Duisburg. N. F. 10. Jahrgang. (Der ganzen Reihe 30. Jahrgang.) Verlag von Arthur Felix, Leipzig. 1897.

5. Vorträge und andere kürzere Abhandlungen.

In der **Sammlung elektrotechnischer Vorträge,** herausgegeben von Prof. Dr. Ernst Voit, verlegt von Ferd. Enke, Stuttgart, erschien als 3. Heft des I. Bandes eine sehr lesenswerthe Abhandlung von Prof. Dr. K. Feussner über die **Ziele der neueren elektrotechnischen Arbeiten der physikalisch-technischen Reichsanstalt.**

In den Enke'schen Sammlungen chemischer und elektrotechnischer Vorträge erschienen neu:

Die Goldindustrie der südafrikanischen Republik Transvaal. Von Prof. Dr. Felix B. Ahrens. 1897. Preis 1 Mk.

Ueber die Planté-Akkumulatoren. Von Dr. P. Schoop. Preis 1 Mk.

Beide Abhandlungen sind sehr lesenswerth.

Ueber das **Cazin'sche Wasserrad** veröffentlichen die Fabrikanten, die American Impulse Wheel Company, New York, U. S. A., eine Broschüre, enthaltend theoretische Berechnungen und praktische Ergebnisse dieses Wasserrades.

Autoren-Register.

Abegg, Depolarisation 79.
— Depolarisationsgeschwindigkeit und Dielektricitätskonstanten 109.
— Dielektricitätskonstanten 96.
— Veränderungen von Salzen durch Kathodenstrahlen 117.
Achereau, Kohlenelement 156.
Acetylene Illuminating Co., Calciumcarbid 332.
— Ofen 264.
Acetylene Light, Heat & Power Com., Calciumcarbid 332.
Agate, Kupfer 275, 318.
Ahrens, Chinolin 361.
— Dimethylpyrazin 362.
— Dipiperidyl 362.
— Goldindustrie 386.
— Pyridin und Piperidin 361.
Akkumulatorenfabrik, Aktiengesellschaft Hagen i. W., Akkumulatoren 214.
Alabaster, Electrical-Directory 386.
Albrecht, Elektricität 383.
Albright, Cyanide 345.
Alexander, Metallüberzüge 323.
Allfeld, Metalllüster 323.
Allgemeine Carbid- und Acetylengesellschaft, Calciumcarbid 328.
Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft Neuhausen, Natrium 268.
Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft 382.
Aluminium-Magnesiumfabrik zu Hemelingen, Magnesium 269.
Amagad, Elektrometer 14.
— Galvanometer 14.
Am. Electric Heating Co., Lothschmelztopf 250.
Amigo, Calciumcarbid 327.
Anderson, Element 189.
— Ozon 267.
Andreoli, Bisulfit 376.
— Gold 285, 317.
— Ozon 264, 267.
Apitz, Antimon 317.
Appleyard, Quecksilber 381.
Armstrong, Desinfektionsmittel 377.
Archibald, Leitfähigkeit 33.
Arlt, Alkali 343, 346.
Arrhenius, Alkalisalze 83.
— Dissociationstheorie 5.
Aschermann, Aluminium 270.
— Chrom 299, 317.
— Metalle 317, 318.
Ash, Metallüberzüge 320.
Ashcroft, Zink 317, 318.
Asher, Thermoelektricität 232.
Ashley, Akkumulator 332.
Aston, Polymerisation, dissociirende Kraft 55.
Atkinson, Gaselement 185, 189.
Austin, Amalgamator 282, 316.

Badt, Element 145, 189.
Baker, Diaphragma 381.
Balbach, Gold-Silberscheidung 282, 316.
Balbach Smelting & Refining Co., Nickel 306.
Ball, Erzscheider 238.
Balta, Molybdän 299.
— Vanadium 300.
Bandow, Hydrorotarnin 376.
Barker, Zinkelektrode 317.
Barnes, Clarklement 70.
Baron, Kupfer 318.
Barre, Notes et Formules 384.
Barrett, Akkumulatorelektroden 228, 231.

Baur, Affinitätsgrössen und Dissociationswärmen einiger Stickstoffsäuren 41.
Beckert, Aufbereitung 237.
— Eisenhüttentechnik 386.
— Ingenieurkalender 386.
Behn, Kapillarelektrometer 24.
Behrend, Akkumulatoren 231.
van Berchem, Elektroden 379, 382.
— Gase 337, 346, 347.
Bell, Element 189.
— Kohlenelektroden 379.
Bell & Son, Elektrolyse 346, 347.
Berg, Akkumulatorelektrode 215.
Bergmann, Graphit 267.
Berthelot, Elektrosynthese 358.
— organische Substanzen 116.
Bertolus, Ofen 262, 264.
Besso, Ofen 251, 263.
Biedermann, Chemikerkalender 386.
Biewend, Zink 317.
Billaudot, Phosphor 265, 267.
Biscan, Formeln und Tabellen, Messinstrumente 384.
Blackmann, Anode 382.
Blackmore, Aluminiumsulfide 270.
Block, Blei 318.
Blum, Calciumcarbid 316.
— Carbid 327.
Boese, Akkumulatoren 206, 226, 231.
Böttger, Elektrometer als Indikator 118.
Boland, Batterie 143, 189.
Boltwood, Leitfähigkeit von Rubidium-Caesiumchlorid 37.
Bonna, Elektroden 379, 382.
— Gase 337.
— Ofen 254.
Borchers, Diamantbildung 265.
— Electric Smelting and Refining 385.
— Gaselement 172.
— Jahrbuch 386.
— Molybdän und Vanadium 300.
— Nickel 305.
— Ofen 255, 385.
— Phosphor 265.
Boucher, Elektroden 381.
Bosi, Widerstand 57.
Bossart, Apparat 381.
— Elektrodenhaken 323.
— Metallüberzüge 323.
Bowick, Edelmetalle 318.
Bradley, Aluminium 270.
Bramwell, Akkumulator 332.
Brault, Akkumulatorelektroden 227.
Breuer, Schweissen 264.
Brewer, Element 145, 189.
— Zink 316, 318.
Brion, Kohle 119.
Brock, Ferrocyanide 346.
Brod, Hitzdrahtmessgeräth 382.
Bromilow, Aufbereitung 235.
— Scheider 243.
Brophy, Akkumulatorelektrode 215, 231.
Brown, Apparat 381.
— Chlorationsverfahren 317.
— Erze 317.
Brunnel, Elektrolysirapparat 346.
Buc-Frasser, Gold 318.
Bucherer, Theorien 6.
Buff, Element 146.
Bugarszky, Aenderung der Energie 60.
Buisson, Berger & Co., Akkumulator 231.
Bull, Legirungen 318.
Bullier, Carbide 347.
— Ofen 264.
Burfeind, Gold 316.
Burghardt, Zink 316, 317.
v. Burgwall und Ofenschüssel, Element 188, 189.
Burnet, Element 145, 189.
Burnham-Gethins Company, Element 151.
Burnie, Kupferüberzüge 323.
Burstall, Widerstandskästen 16.
Burton, Erzschmelzen 257, 263.
— Ofen 263.

Cady, Leitfähigkeit 51.
Calciumcarbid- und Acetylengas-Verein 334.
Calciumcarbid Company, Calciumcarbid 333.
Callendar, Clarkelement 70.
Canning, Nickel 318.
Carborundum Company, Ofen 250.
Cario, Zahlenbuch 384.
Carrara, Dissociation 48.
— Dissociation von Methylalkohol und gelöstem Wasser 44.
— Leitfähigkeit 43.

Caro, Cyanverbindungen 346.
Carpenter, Normalelement 73.
Case, Kohlenelement 153, 157.
Cassel, Gold 316.
Castell Evans, Metalle 318.
Castner, Natrium 268.
Crawford, Desinfectionsmittel 377.
Cazin, Wasserrad 386.
Celestre, Masseplatten 226.
Cerych, Gerbstoffbrühen 376.
de Chalmot, Chromsilicid 336.
— Kupfersilicid 336.
— Ofen 263.
— Phosphate, Phosphorsäure 338.
— Silicium 336.
— Siliciumlegirungen 316.
Chavant, Akkumulatorelektroden 218, 231.
Chavarrio-Contardo, Ofen 259, 263.
Chemische Fabrik Elektron 347.
Cheswright, Akkumulatorelektrode 215, 231.
Clark, Carbid 327.
— Element 189.
— Ofen 255, 263.
Classen, Analyse durch Elektrolyse 4, 385.
Claus, Antimonerze 296.
— Gold 318.
— Zinnerze 296.
Clerc, Akkumulatoren 227.
Clerc, Hatch und Taylor, Akkumulator 231.
Coehn, elektrochemisches Aequivalent des Kohlenstoffs 87.
— Kohlenstoff 267.
Cohn, elektrische Ströme 4, 383, 384.
Colberg, Calciumcarbid 327.
— Ofen 264.
Collin, Aluminium 270, 316.
Collier, Calciumcarbid 346.
— Ofen 251, 264.
Commelin und Viau, Akkumulatoren 231.
Conchar, Metallüberzüge 323.
Conder und Michelot, Akkumulator 231.
Connor, Kohlenstäbe 380, 382.
Conroy, Ferrocyanide 346.
Constam, Kaliumpercarbonat 376.
— Percarbonate 345, 346, 347, 354.
Contades, Akkumulatorelektrodentasche 217, 232.
Cornely, Batterie 143, 189.
Cooper, Desinfektionsflüssigkeit 377.
des Coudres, Spiegelgalvanometer 13.
Cowles, Carbidofen 245.
— Metallcarbide 346.
— Ofen 254, 263, 264.
Cowles Electric Smelting & Aluminium Company, Aluminium 270.
— Ofen 250.
Cowper-Coles, Gold 285, 318.
— Röhren 322.
Cox, Akkumulator 332.
Crompton, Association 6.
Crooke, Kupfersulfide 316.
Crowther, Cyanide 345.

Danneel, Aequivalent des Kadmiums und Zinks 87.
— Reststrom 80.
— Trennung von Metallen 132.
Dannert, Element 189.
Darling, Diaphragma 381.
Davies, Metallüberzüge 323.
Davis, Erhitzer 264.
Deakin, Metalle 316.
Deeble, Gold 316, 318.
Deininger, alkoholische Flüssigkeiten 376.
Denther, Elektrode 381, 382.
— Ofen 263.
Deutsche Carbid- und Acetylengesellschaft, Calciumcarbid 328.
Deuscher Verein für Acetylen und Calciumcarbid 335.
Dewar, Dielektricitätskonstanten gefrorener Elektrolyten 108, 110.
— Dielektricitätskonstante von Eis und Alkohol 108, 110.
— Widerstand von Wismuth 120.
Dickerson, Element 189.
Dieffenbach, Zink 286, 318.
Diehl, Gerbstoffe 376.
— Gold 316, 318.
Dissehorst, Leitfähigkeit 35.
Dittrich, Ozon 267.
Diven, Löthen und Schweissen 244, 263.
Dronier, Elektroden 380.
Drude, elektrische Anomalie und chemische Konstitution 100.
— Konstitutionsbestimmung 100.
— Dielektricitätskonstanten 100.

Doe, Element 189.
Dolezalek, Ofen 254.
— Quadrantenelektrometer 14.
Dorn, Einwirkung der Salzsäure auf Natrium 84.
Dowsing, Element 189.
— Thermosäulen 232.
Duane, elektrolytische Thermoketten 64.
Ducru, Trennung von Nickel und Kobalt vom Eisen 133.
Dümmler, Ziegelfabrikation 384.
Dürre, allgemeine Hüttenkunde 384.
Dumoulin, Metalle 319.
Duntel, Batterie 143, 189.
Dupree, Gold 283, 317.
Dutoit, Polymerisation, dissociirende Kraft 55.
Dykes, Formiren 225, 231.

Eberle, Dampfkessel 235.
— Kosten der Krafterzeugung 235.
Edison, Aufbereitung 235.
Elbs, Akkumulatoren 189, 385.
— Jodoform 364.
— organische Chemie 5.
— organische Verbindungen 347.
— Trichloressigsäuretrichlormethylester 353.
Eldridge, Carbid 327.
— Ofen 255, 263.
Elektra, Metallüberzüge 322, 323.
Elektricitäts-Aktiengesellschaft vorm. Schuckert & Co., Nickel 308.
— Zink 292.
Electric Miners Samp Co., Akkumulator 331.
Elektrochemische Werke Rheinfelden, Calciumcarbid 328.
Electrometallurgical Co., Kathoden 380.
Electro-Waterproofing & Dye Fixing Co., Wasserdichtmachen 327.
Elmore, Laugencirkulation 310, 318.
— Metalle 316.
— Röhren 320, 323.
Emmens, Zink 317, 318.
Engels, Elektroanalyse 132.
— Mangan 130.
Epstein, Akkumulator 332.
Erdmann, Analyse mit Telephon 128.
Erhard, Elektrotechnik 383.
Essick, Element 189.
Evans, Elektroanalyse 126.
Ewards, Metallscheidung 318.
Ewen, Kunstverglasung 319.

Falle, Element 151.
Farley, Element 189.
Federico, Widerstände 15.
Feit, Blei 317.
Férée, Strontium 269.
— Strontiumamalgam 91.
Finlay, Cyanide 346.
Fischer, Amalgamator 282, 317.
— technische Chemie 384.
Fleming, Dielektricitätskonstante von Eis und Alkohol 108, 110.
— Dielektricitätskonstanten gefrorener Elektrolyten 108, 110.
— Widerstand von Wismuth 120.
Fletcher, Kupfer 275, 316.
de Fodor, Elektricität aus Kohle 385.
Foerster, Jodoform 364.
— Kupfer 275.
— Kupfersulfatlösungen 18.
— Kupfervoltameter 19.
— Nickel 306.
— Thallium 297.
Fraley, Ofen 263.
Frank, Calciumcarbid 333.
— Phosphor 265.
— Zink 286, 317.
Franke, Akkumulatoren 231.
Frasch, Gold 317.
Fritsch, Leitvermögen fester Körper 55.
Frölich, Metalle 318.
Fronstein, Thonerde 346.
Fuchs, Element 146, 188.
Fuge, elektromotorische Kraft in Flammen 75.
Fullerton, Legirungen 318.

Ganelin, Blei 318.
Garreau, Akkumulatorelektrode 215, 231.
Garuti, Sauerstoff und Wasserstoff 267.
George, Akkumulatorelektroden 218, 231.
Germani, Elemente 141, 189.
Gin, Rubine 325.
Göpner, Gold 316, 318.

Gohon, Wasserbad 250.
Goldschmidt, Metalle 315.
— Metalllegirungen 316.
— Rubine 325.
Gooch, Aluminium 270, 316, 318.
Gordon, Element 189.
— Polarisationskapazitäten 76.
Gore, Voltaeffekt 75.
v. Gorski, Leitfähigkeit 45.
Gourwitsch, organische Verbindungen 347.
Grätz, Elektricität 383, 384.
— Wechselstrom 211.
Grant, Kupferfällung 323.
— Zeugdruckwalzen 320.
Gregor, wässerige Lösungen und Ionenzustand 32.
Grillo, Metalle 317.
Grindle, Akkumulatoren 231.
Gripps, Cyanide 347.
Gross, Schwefel 91.
Grünwald, Akkumulatorelektroden 218, 231.
Guelzow, Formiren 225, 231.
Guntz, Strontium 91, 269.
Guinchant, Methen- und Methinverbindungen 42.

Haagn, Widerstand 73, 197.
Hadaway, Muffelofen 249, 263.
Hambly, Leitfähigkeit 48.
Hamilton, Scheider 243.
Hammacher, Akkumulator 231, 232.
Hampe, Analyse 384.
— Zinnoxyd 346.
Handcock, Formiren 225, 231.
von Hansen, Percarbonate 93, 345, 346, 347, 354.
Hardin, Atomgewicht von Silber, Quecksilber und Cadmium 88.
Hargreaves, Alkali 346.
— Desinfektionsmittel 377.
— Hypothese 7.
Harris, Formiren 225, 231, 332.
Hartenstein, Calciumcarbid 346.
— Ofen 245.
Hartly, Bürsten 323.
Hascheck, Polarisation 80.
Hasse, Anodenschlämmen 280, 317.
— Zink 293.
Hatch, Akkumulator 332.
Haviland, Calciumcarbid 346.
— Ofen 251, 264.
Hawes, Element 145.
Haycraft, Gold 316.
Headland, Akkumulatorelektrode 215.
— Elektroden für Elemente 228.
— Element 189.
Heath, Carbid 327.
— Oefen 253.
Heathfield, Galvanostegie 322, 323.
— Eisen 317.
Heberlein, Blei 317, 318.
Heidenreich, Cadmium 129.
Heil, Akkumulatoren 230.
— Elektroden 382.
— Element 189.
Heilpern, Intraoxyazobenzol 362.
Heim, Akkumulatoren 385.
Hellberger, Sterilisirapparate 250.
Helmolt, Porzellangefässe 322.
Hemptinne, Acetaldehyd 359.
— Aceton 359.
— chemische Wirkung elektrischer Schwingungen 112.
— Elektrosynthese 114.
— Röntgenstrahlen 116.
Henderson, Widerstände 30.
Hermite, Desinfektionsflüssigkeit 377.
Hertel, Elektrode 382.
Herz, Jodoform 364.
Hesse, Akkumulatorelektroden 220, 231.
Heuth, Ofen 263.
Heurtey, Elemente 141, 189.
Heussi, Physik 383.
Hewes, Ofen 254, 263.
v. Heyden Nachf., Vanillin 363, 376.
Hilbert, Phosphor 265.
Hinman, Gold 316.
Himstedt, Elektricität und Magnetismus 383.
Hirsching, Gold 316.
Hitchcock, Edelmetalle 243.
Höpfner, Metallüberzüge 323.
— Zink 289, 316, 317, 318.
Hoffmann, Reichs-Chemikerkalender 386.
Holborn, Leitfähigkeit 35.
Holde, Schmiermittel 384.
Holland, Alkali, Anoden unter Glocken 343.

Holland, Apparat 382.
— Formiren 225, 231.
Hollard, Kupfer 135.
Holloway, Calciumcarbid 346.
— Gold 317, 318.
— Ofen 251, 264.
Honhorst, Metallüberzüge 323.
Hood, Cyanide 345.
Horry, Ofen 260.
Horton, Element 145.
Houllevigue, Eisen 300.
Howes, Akkumulatoren 231.
Hubbell, Batterie 143, 189.
Huber, Zuckersaftreinigung 374.
Hughes, Ferronatrium 318.
Hulin, Legirungen 316.
— Lösungen 345, 346.
Hunt, Aluminium 274.
— Schmelzgefäss 381.
Huntington, Blei 317, 318.
Hurter, Ferrocyanide 346.
— Kaliumchlorat 346.
— Wirkungsgrad elektrolytischer Zellen 92.
— Zink 287.
Hybinette, Nickel 305, 316.

Inglis, Metalle 314, 317.
Ivrea, Calciumcarbid 332.

Jacobsen, Calciumcarbid 237.
— Schwefel 237.
— Phosphor 265.
Jacques, Kohlenelement 155, 188.
Jaeger, Clarkelement 66.
Jahn, Alkalisalze 83.
— Association 7.
— Normalelement 71.
Jakowkin, Dissociation des Chlorhydrats 36.
James, Gold 285, 316, 317, 318.
Jebsen, Torfkohle 267, 347, 376.
Jenisch, Haustelegraphie 383.
Johnson, Erhitzer 263.
Joly, Auskunftsbuch 386.
Jones, Dissociation von Jodkalium in Alkohol 54.
— Leitfähigkeit einiger Alaune 39.
— Sterilisiren 377.
Jordis, Metalle 322.
Jovitschitsch, Acetaldehyd 358.
— Ameisensäure 358.
— Ammoniumnitrit 358.
— Elektrosynthese 113.
— Formaldehyd 173, 358.
— Formanid 358.
— Formylchlorid 114.
— Thioformaldehyd 358.
— Kohlenmonosulfid 358.
Joudrain, Phosphor 264.
Joyce, Ofen 263.
Julien, Akkumulator 229, 231.

Kahle, Clarkelement 71.
Kalker, Werkzeugmaschinenfabrik, Schweissverfahren 263.
Karlsruhe, Unterricht 3.
Kastner, Cyanide 345, 346.
Keenan, Element 146.
Kellner, Alkalihydraten 346.
— Ammoniak 345.
— Apparat 382.
— Cyanide 345.
— Diaphragma 381.
— Elektroden 378.
— Elektrolyse 345, 346.
— organische Verbindungen 376.
Kenevel, Carbide 346.
— Ofen 245.
Kennedy, Akkumulatorelektrode 215, 231.
Kernaul, Akkumulatorelektroden 220, 231.
Ketchum, Erze 319.
King, Akkumulatorelektrode 215, 231, 232.
— Dissociation von Jodkalium in Alkohol 54.
— Giessmaschine 222.
— Legirungen 318.
Kirkpatrik, Element 189.
Kitsey, Akkumulator 331.
— Element 189.
Klein, Depolarisation 78.
Klemenčič, Clarkelement 72.
Knop, Nitriten 346.
Koch, Dielektricitätskonstante und Brechungsexponent 98.
Kohlrausch, Elektrolyse des Platinchlorids 89.

Kohlrausch, Konzentrationsverschiebungen 32.
— Leitfähigkeit 35.
— platinirte Elektroden und Widerstandsbestimmung 27.
— Rheostatenstöpsel 17.
Kolbe, organische Verbindungen 347.
Konemann, Edelmetalle 316.
Kramers, Leitfähigkeit von Kaliumnitrat 35.
Kratz, Trichloressigsäuretrichlormethylester 353.
Krotz, Akkumulator 332.
Krüger, elastische Körper 323.
Küster, Ionenreaktionen 5.
— Ofen 254.
— Vorlesungsversuche 10.

Lager Bomel u. Société, Akkumulator 231.
v. Lang, elektromotorische Gegenkraft des Aluminiumbogens 81.
Langhaus, Metallüberzüge 323.
Lapointe, Sauerstoff 267.
v. Laszczynski, Leitfähigkeit 45.
Laura, Element 189.
De Lavals, Elektrika Smält Ungen, Calciumcarbid 332.
— Ofen 213.
Lechler, Galvanostegie 322.
Le Blanc, Akkumulatoren 189.
Ledoux, Nickel 305.
Legler, Element 145.
Leipzig, Unterricht 3.
Leitner, Akkumulatorelektrode 215, 232.
Leleux, Rubine 325.
Leliévre, Ofen 259.
v. Lepel, Oxydation von Stickstoff 112.
— Salpetersäure 337, 346, 347.
Le Royer, Elektroden 379, 382.
Lessing, Kohlen 382.
Le Sueur, Elektrolyse 381.
Lewis, Cyanide 347.
Ley, hydrolytische Dissociation 37.
Liardet, Akkumulator 231.
Liebmann, Beryllium 270, 317.
Liebenow, Akkumulatoren 190.
— Kapazität einer Bleischwammplatte 196.
— Kohlenelement 158.
Liebenow, Widerstand der Metalle 121.
Liebetanz, Acetylen und Calciumcarbid 385.
Liebig, Element 146.
Linde, Akkumulator 332.
von der Linde, Zinnoxyd 317, 318.
Linder, elektrische Konvektion 56.
Lismann, Carbonatüberzug 323.
Lloyd, Akkumulator 332.
— Metallüberzüge 323.
Lockeyer, Ofen 254.
Löb, Elektrochemie 4, 385.
— Nitrodenkörper 359, 360.
Longride, Gold 317, 318.
Lori, Ofen 251, 263.
Losanitsch, Acetaldehyd 358.
— Ameisensäure 358.
— Ammoniumnitrit 358.
— Elektrosynthese 113.
— Formaldehyd 113, 358.
— Formamid 358.
— Formylchlorid 114.
— Kohlenmonosulfid 358.
— Kohlenoxydsulfid 358.
— Thioformaldehyd 358.
Lougher, Kupferüberzüge 323.
Lucas, Akkumulatoren 231.
— Formiren 224.
Luckow, Bleichromat 341.
— Bleisuperoxyd 326.
— Bleiweiss 338, 340.
— Kupfercarbonat 341.
— Kupferoxyd 326.
— Kupferphosphat 341.
— Salze 346.
— Zinnoxyd 326.
Ludwig, Acetylenbeleuchtung und Calciumcarbid 385.
Luggin, kapillarelektrische Erscheinungen 5.
— mechanische Elektricitätswirkungen auf Quecksilber 8.

Mackay, Leitfähigkeit einiger Alaune 39.
de Mayol de Lupe, Kupfer 317.
Mai, Thonerde 346.
Majert, Akkumulatorelektrode 215, 231.
Majorana, Diamantbildung 266.
Malmstrom, Widerstände 30.

Manhes, Nickel 316.
Manley, Leitfähigkeit von Salpetersäure 40.
Manmené, Diamantbildung 266
Marcus, Metalllegirungen 319.
Marino, Metalle 318.
Marks, Galvanoplattirapparat 323.
Marckwald, Masseplatten 226, 231.
Martin, Akkumulatorelektrode 215.
Marx, säurefeste Gefässe 382.
Marshal, Diaphragma 381.
Martens, Theilstriche 16.
Martin, Akkumulator 332.
Mathieu, Element 189.
Mayencon, Phosphorbestimmung durch Sterelektrolyse 127.
Mayer, Batterie 143.
— Element 145, 188, 189.
Mays, Metalle 316.
Maxim, Apparat 347.
— Oefen 246.
Mehner, Ammoniak 324, 346.
— Cyan 338.
Meissner, Dimethylpyrazin 362.
Melani, magnetisches Feld und Leitfähigkeit 39.
Merck, Pyridin 376.
Metallgesellschaft, statistische Zusammenstellung 384.
Meves, Jodoform 364.
Mewes, Theorien 6.
Meyer, Jahrbuch 385.
Meyerhoffer, Cranallit 346.
Millan, Electric Smelting and Refining 385.
von Miller, Estersalze 349.
Millikan, Clausius-Mossottische Formel 96.
Mills, Fluoride 346.
Milner, Dissociationskoeffizienten 35.
Miolaki, Ionen 38.
Mixter, Elektrosynthese 115.
Möbius, Gold-Silberscheidung 282.
Moffat, Element 189.
Mohr, Blei 318.
— sulfidische Erze 316.
Moissan, Diamantbildung 265.
— Eisencarbid 335.
— Four électrique 385.
Moïse, Alkalicyanide 346.
Mond, Metalle 312, 317.
Moore, Normalelement 73.
Morehead, Calciumcarbid 345.
— Ofen 255.
Moris, Akkumulatorelektrode 215.
Morison, Element 188, 189.
Motz, Amalgamatoren 281, 282, 316.
— Apparat 381.
Mourlot, Metallsulfide 308.
Mouterde, Akkumulatorelektroden 218, 231.
Moyat, Diamantbildung 265.
Müller, Sterilisirapparate 250.
München, Unterricht 3.
Muk, Ofen 263.
Murch, Calciumcarbid 346.
— Ofen 251, 264.

Neesen, magnetisches Feld mit Leitfähigkeit 39.
Nernst, chemisches Gleichgewicht 58, 131.
— elektrolytische Abscheidung 131.
— elektromotorische Wirksamkeit 131.
— Ionenwanderung 9.
— Jahrbuch 386.
— Kapillaritätserscheinungen 7.
— Lösungen 81.
— Polarisation dünner Metallmembranen 78.
— Stromerzeugung 58.
— Schwingungen in der Brückenkombination 29.
— wässerige Lösungen 5.
— Widerstand 197.
Neumann, analytische Elektrolyse 4, 124, 385.
Nithack, Stickstoffverbindungen 323, 346.
Noad, Kupfer 275, 318.
Norton, Erzscheider 238.
Nowak, Leitfähigkeit und Gefrierpunkt von Wasser in Ameisensäure 54.
Nussbaum, Formen 319, 322.

Oberbeck, Polarisation 77.
Oettel, elektrochemische Uebungsaufgaben 385.
Ogg, Lösungsgleichgewicht zwischen Amalgamen und Elektrolyten 131.

Oppermann, Amalgamator 282, 317, 318.
Ostwald, Verwandtschaftslehre 4.
— wissenschaftliche und technische Bildung 3.

Panactovic, Acetylen und Calciumcarbid 385.
Pandaleoni, Ofen 251, 263.
Pany, Löthen und Schweissen 244, 263.
Pataky, Erdalkalihydroxyden 346.
Paterson, Desinfektionsflüssigkeit 377.
Patin, Ofen 263.
Patten, Ofen 247, 248, 258, 259, 263.
Patton, Akkumulator 332.
Pauli, Alkalibromide 343.
— Alkalifluride 343.
Pauliny, Element 147, 150.
Paulsen, Ofen 263.
Pearson, Aluminium 316.
Pelissier, Acetylenbeleuchtung und Calciumcarbid 385.
Peniakoff, Aluminium 317.
— Aluminiumsulfide 347.
Penney, Amalgamator 282, 317.
Pessette, Akkumulatorelektroden 219, 231.
Peters, Primär- und Sekundär-Elemente 385.
Petersen, Ionen 38.
— organische Verbindungen 348.
Petschow, Alkalicyanide 346.
Peukert, Gülcher-Akkumulatoren 200.
Peyrusson, Apparat 382.
— Spiralelektroden 379.
Philip, dielektrisches Verhalten flüssiger Mischungen 97.
— Milch 375.
Pictet, Ofen 251.
Picton, elektrische Konvektion 56.
Pignotti, Ofen 251, 263.
Pike, Scheider 236, 243.
Pincault, Akkumulatoren 227.
Pincussohn, Pyridin und Piperidin 361.
Pisarjevski, Methylglycidsäure 354.
Pitt, Zinkbleiakkumulatoren 230.
Pittsburgh Reduktion Company, Giessformen 244.
Placet, Aluminium 273.
— Auskleidung für Oefen 381.
— Eisen 318.
Pohlhausen, Ingenieurkalender 386.
Politzer, Galvanostegie 323.
Pollak, Akkumulatoren 231.
Pompili, Sauerstoff und Wasserstoff 267.
Ponci, Element 146.
Pond, Bleichen von Stroh 376.
— Faserstoffe 376, 377.
Poore, Elektrolyse 322, 382.
Preschlin, Metallüberzüge 323.
Preston, Batterie 143, 189.
Price, Ofen 258, 263, 265.
Pullen, Akkumulatoren 230.
— Element 151, 189.
Puteaux, Ofen 259.

Rammelsberg, Element 146.
Ranson, Zuckersaft 376.
Rauscher, Formen 322.
Rawson, Galvanostegie 322, 323.
— Zink 317.
Rayleigh, Oxydation von Stickstoff 112.
Reagan, Element 189.
Regnoli, Ofen 251, 263.
Repin, Sterilisiren 377.
Revals, Leitfähigkeitsmessungen von Trichloressigsäure 45.
Rhodes, Erze 316.
Rhodin, Elektrolysirapparat 343, 347.
Richards, Gold 284.
— Leitfähigkeit 29.
— Metalle 313.
— Temperaturkoeffizient der Kalomelelektrode 67.
Richarz, Elektrolyte 31.
— Ueberschwefelsäure 83.
Rieder, Druckplatten 319.
— Prägstempel 319, 323.
Rigg, Zink 316, 317.
Rigollot, Aktiometer 18.
Roberts, Metallcarbide 346.
— Ofen 261.
Röpper, Gold 284.
Rösel, Blei 297, 317.
— Legirungen 317.
— Zink 293.
Rohland, Fettsäuren 348.
Rooney, Akkumulatorelektroden 219, 231.
Rosenthal, Akkumulator 331.
Rössi, Leitfähigkeit 43.

Rossiter, Cyanide 345.
Rothwell, Mineral-Industrie 386.
Rowland, Scheider 237, 243.
— Wechselströme 26.
Rowbotham, Element 189.
Royer, Gase 337, 346, 347.
Rühlmann, Wechselstrom-Technik 383.
De Rufz de Lavison, Gaselement 186, 188.

de Sale, Carbide 347.
Salomon, galvanometrische Titrirmethoden 118.
— Reststrom 80.
Salon, Glätte in Mennige 326, 346.
Samiels, Akkumulatoren 332.
Schall, Leitfähigkeit 44.
Schering, Acetonbasen 376.
— Bromoform, Chloroform, Jodoform 363.
Scheurer-Kestner, Oxydation des Schwefelnatriums 91.
Schiemann, Fernschnellbahnen 383.
Schimming, Wasserstoff 267.
Schmidt, elektrische Leitung verdünnter Gase 119.
— Element 189.
— Metalle 316.
— Wagegalvanometer 15.
Schnabel, Zinnoxyd 346.
Schneller, Gase 346.
Schneider, Akkumulatorelektroden 219, 231, 272.
— Zink 317.
Schönmehl, Element 189.
Schollmeyer, Zuckersaftreinigung 374.
Schoop, Planté-Akkumulatoren 386.
Schrader, Elektrolyse von Gemischen 92.
Schröder, Akkumulatoren 383.
Schuckert, Zink 292.
Schulz, Körperberechnung 384.
Schwale, Metalle 316.
Schwarz, Ferromangan 317.
Schweizer, Calciumcarbidfabrik, Calciumcarbid 329.
Scott, Polarisation dünner Metallmembranen 78.
Secrétan, Elektrode 382.
Seidel, Kupfer 275.
Seidel, Kupfersulfatlösungen 18.
Serret, Calciumcarbid 327.
Seyboth, Phosphorkupfer 346.
Seyfried, Aetznatronlösungen 346.
Sharwood, Gold 286.
Short, Kohlenelement 154, 189.
Siemens & Halske, Antimon 298.
— Ofen 256, 257, 264.
— Zink 288, 317.
— Gold 284.
Silberstein, Akkumulatorenelektroden 217.
— Elektrode 382.
— Theorie der Dielektricität 95.
Sinding-Larsen, Amalgamwascher 343, 346.
— Kupfer 275, 317.
van der Sleen, Gase 346.
Smale, Dielektricitätskonstanten 98.
Smith, Akkumulator 231.
— Akkumulatorelektrode 275.
— Cadmium 129.
Société Genevoise d'Électricité et des Produites Chimiques, Calciumcarbid 329.
Soden, Erze 317.
Speranski, Dissociation der Chromrhodanüre 43.
Spilker, Diaphragmen 342, 345.
v. Stachelberger, Ionen 33.
Stedmann, Sauerstoff 267.
Steinhart, Bleicarbonat 316.
Stephany, Elektroden 379.
Stephenson, Element 189.
Stevens, Aluminium 270.
Still, Akkumulator 332.
Störmer, Amalgam 346.
— Anoden 382.
Strasser, Kohlenelement 158.
Streatfield, Gold 283.
— Metalle 319.
Strecker, Elektrotechnik 385.
Street, Chrom 318.
— Kathoden 380, 382.
Strenitz, Polarisation 77.
Strömberg, Akkumulatoren 231.
Strong, Ofen 255, 263.
Stroud, Widerstände 30.
Le Sueur, Alkalihydrate 342.

Sully, Element 189.
Sulphide Corporation, Ashcroft-Verfahren 291.
Sutton & Steele, Element 189.
Swan, Blattgold 319.
Synder, Galvanostegie 322, 323.

Tarulli, Elektroanalyse 130.
Thacher, Amalgamator 317.
The Electric Rectifying and Refining Co., alkoholische Flüssigkeiten 376.
— Ozon 267.
The improved glow lamp syndicate, Metallüberzüge 323.
Thomas, Kupfer 318.
— Metallüberzüge 323.
Thompson, Elektricität und Magnetismus 383.
— Nickel 317.
Thum, Apparat 381.
Thurm, Metalle 309.
Timme, Muffelofen 249, 263.
Tommasi, Kaliumchlorat 90.
— Zersetzung des Wassers 82.
Torres, Gold 318.
Traube, Association 6.
Tschagowetz, Dissociationstheorie 74.
Tucker, Ferronatrium 318.
Tudor, Akkumulator 231.
Turner, Apparat 381.
— Batterie 143, 188.
— Silber 316, 317.
— Zink 318.
Trowbridge, Akkumulatoren, Ladung mit Wechselstrom 210.
— Leitfähigkeit 29.

Uhland, Dynamomaschinen und Leitungen 383.
Ulke, Kupfer 276.
— Nickel 302, 307.
Ullmann, Kupfersulphat 93.
Ulsch, Salpetersäure 126.
United Alkali Company, Zink 287.
v. Urbanitzky, Beleuchtungsanlagen 383.

Vaughan, Akkumulatorelektrode 215, 231.
Vautin, Metalle 318.
Veley, Leitfähigkeit von Salpetersäure 40.
Verley, Ozon 267.
Vigourcux, Kupfersilicid 336.
Vigreux, Notes et Formules 384.
Vivian, Edelmetalle 318.
Völlmer, Einwirkung der Salzsäure auf Natrium 84.
Vogel, Bleicarbonat 346.
— Kohle 90.
— Reaktionsprodukte der Kohle 374.

Wachwitz, Plattiren 322.
Walentin, Elektricität und Magnetismus 383.
Walker, Leitfähigkeit 48.
Wallace, Cadmium 129.
— Metalle 318.
Waller, Antimon und Zinn 132.
— Cadmium und Zink 132.
— Zink und Kobalt 132.
Walter, Formiren 225.
— Metalle 315.
Wambaugh, Carbid 327.
Warren, Gaselement 186.
Water Proofing Co., wasserdichte Stoffe 376.
Webb, Gold 286, 316, 318.
Weber, Element 153.
Wehrlin, Apparate 381.
Weide, Elektrolyse 7.
Weinert, Physik 383.
Weinhart, Blei 130.
Weishut, Ferromangan 317.
Welton, Metallüberzüge 320.
Werner, Ionen 38.
Westhoff, Drahtwalzwerk 244.
Westman, Arsenerzen 267.
— Edelmetalle 316.
— Eisen 317.
Wetherill, Aufbereitung 243.
Whetham, ionisirende Kraft von Lösungsmitteln 53.
Whitney, Calciumcarbid 345.
— Ofen 255.
Wittingham, Erhitzer 263.
Wiedemann, elektrische Leitung verdünnter Gase 119.
— physikalisches Praktikum 383.
Wietz, Leitungsdrähte und Kabel 383.
Willard, Akkumulatorelektrode 214.

Willis, Akkumulatorelektrode 215.
Willms, Element 189.
Winkler, Maassanalyse 384.
Winslow, Kunstverglasung 319.
Wirth, Metallüberzüge 321, 323.
Wohlwill, Gold 318.
Wolfenstein, Hydrorotamin 376.
Wolmann, Schwermetalle 131.
Woltereck, Bleiweiss 342, 346.
— Eisen 317.
Woodward, Akkumulatorelektrode 226.
Woolf, Elektroden 380.
Worms, Gerberei 374, 376.
Wright, Amalgamator 282, 316.
— Ofen 255, 263.
Wright, Röhren 322.
— Strommesser 382.
Wüst, Metallgiesserei 384.
Wulf, Clarkelement 71.
Wylie, Kupferfällung 323.
Wyle, Zeugdruckwalzen 320.

Yarnold, Ozonapparat 267.

Zahorski, Wirkungsgrad elektrolytischer Zellen 92.
— Wismuth 297.
Zehnder, Hochspannungsakkumulatoren 209.
Zerener, Edelmetalle 318.
Ziegler, Elektrolyten 31.

Sach-Register.

Abscheidung, elektrolytische, Nernst 131.
Acetaldehyd, Hemptinne 359.
— Losanitsch u. Jovitschitsch 358.
Aceton, Hemptinne 359.
Acetonbasen, Schering 376.
Acetylen, Liebetanz 385.
— Panactovic 385.
Acetylenbeleuchtung, Ludwig 385.
— Pelissier 385.
Aenderung der Energie, Bugarszky 60.
Aetzkali-Fabriken 344.
Aetznatronlösungen, Seyfried 346.
Aequivalent, elektrochemisches d. Kohlenstoffes, Coehn 87.
— des Kadmiums und Zinks, Danneel 87.
Affinitätsgrössen einiger Stickstoffsäuren, Baur 41.
Akkumulatoren 189.
— Akkumulatorenfabrik Aktiengesellschaft in Hagen 214.
— Ashley 232.
— Behrend 231.
— Boese 206, 231.
— Bramwell 232.
— Buisson, Berger & Co. 231.
— Clerc, Hatsch u. Taylor 231.
— Clerc u. Pincault 227.
— Commelin u. Vian 231.
— Conder u. Michelot 231.
— Cox 232.
— Elbs 189, 385.
— Elektric, Miners Samp Co. u. Rosenthal 231.
— Epstein 232.
— Franke 231.
— Grindle 231.
— Hammacher 231, 232.
— Hart 232.
Akkumulatoren, Hatch 232.
— Heil 230.
— Heim 385.
— Howes 231.
— Julien 229, 231.
— Kitsey 231.
— Krotz 232.
— Lager, Bomel u. Société 231.
— Le Blanc 189.
— Liardet 231.
— Liebenow 190.
— Linde 232.
— Lloyd 232.
— Lucas 231.
— Martin 232.
— Patton 232.
— Peters 385.
— Pollak 231.
— Pullen 230.
— Samiels 232.
— Schröder 383.
— Smith 231.
— Still 232.
— Strömberg 231.
— Tudor 231.
— Ladung mit Wechselstrom, Trowbridge 210.
Akkumulatorelektrode, Andrews 215.
— Barrett 227, 231.
— Brault 227.
— Brophy 215, 231.
— Chavant 218, 231.
— Cheswright 215, 231.
— Garreau 215, 231.
— George 218, 231.
— Grünwald 218, 231.
— Headland 215.
— Jungner 215, 231.

Akkumulatorelektrode, Kennedy 215, 231.
— Kernaul u. Hesse 220, 231.
— King 215, 231, 232.
— Leitner 215, 232.
— Majert und Berg 215, 231.
— Martin 215.
— Monterde 218, 231.
— Morris 215.
— Possette 219, 231.
— Rooney 219, 231.
— Schneider 219, 231, 232.
— Silberstein 217.
— Smith u. Willis 215.
— Vaughan Sherrin 215, 231.
— Willard 214.
— Woodward 226.
Akkumulator-Elektrodentasche, Contades 217, 232.
Aktinometer, Rigollot 18.
Alaune, Leitfähigkeit einiger, Jones u. Mackay 39.
Alkali 342.
— Arlt 343, 346.
— Hargreaves 346.
— Holland 342.
Alkalibromide, Pauli 343.
Alkalicyanide, Moïse 346.
— Petschow 346.
Alkalifluoride, Pauli 343.
Alkalihydrate, Kellner 346.
— Le Sueur 342.
Alkalimetalle 268.
Alkalisalze, Arrhenius 83.
— Jahn 83.
Alkohol, Dielektricitätskonstante, Dewar u. Fleming 108, 110.
Alkoholische Flüssigkeiten, Deininger 376.
— The Elektric Rectifying and Refining Co. 376.
Allgemeine Hüttenkunde, Dürre 384.
Aluminium, Aschermann 270.
— Bradley 270.
— Collin 316.
— Collins u. Stevens 270.
— Cowles Company 270.
— Gooch 270, 316, 318.
— Hunt 274.
— Pearson 316.
— Peniakoff 317.
Aluminium, Placet 273.
Aluminiumlichtbogen, elektromotorische Gegenkraft, v. Lang 81.
Aluminiumsulfide, Blackmore 270.
— Peniakoff 347.
Amalgam, Störmer 346.
Amalgamatoren, Austin 282, 316.
— Fischer 282, 317.
— Motz 281, 282, 316.
— Oppermann 282, 317, 318.
— Penney 282, 317.
— Thacher 317.
— Whright 282, 316.
Amalgame, Ogg 131.
Amalgamwascher, Sinding Larsen 343, 346
Ameisensäure, Losanitsch u. Jovitschitsch 358.
Ammoniak, Kellner 345.
— Mehner 324, 346.
Ammoniumnitrit, Losanitsch u. Jovitschitsch 358.
Analyse, Hampe 384.
— durch Elektrolyse, Classen 385.
— mit Telephon, Erdmann 128.
Analytische Elektrolyse, Neumann 385.
Anoden, Blackmann 382.
— Holland 343.
— Störmer 382.
Anodenschlamm, Hasse 280, 317.
Anomalie, elektrische, Drude 100.
Anorganische Verbindungen 323.
Antimon, Apitz 317.
— Siemens & Halske 298.
— u. Zinn, Trennung, Waller 132.
Antimonerze, Claus 296.
Apparate 13.
— Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft 383.
— Bossard 381.
— Brown 381.
— Holland 382.
— Kellner 382.
— Maxim 8, 347.
— Motz 381.
— Peyrusson 382.
— Thum 381.
— Turner 381.
— Wehrlin 381.
— elektrotermische 244.

Arsenerzen, Westmann 267.
Ashcroft-Verfahren, Sulfide-Corporation 291, 317.
Association, Cromton 6.
— Jahn 7.
— Traube 6.
Atomgewicht von Silber, Quecksilber u. Cadmium, Hardin 87.
Aufbereitung, Beckert 237.
— Bromilow 235.
— Edison 235.
— Wheterill 243.
— elektromagnetische 235.
Auskleidung für Oefen, Placet 381.
Auskunftsbuch, Joly 386.

Batterie, Boland u. Hubbell 143, 189.
— Cornely u. Duntel 143, 189.
— Mayer 143.
— Preston u. Simkin 143, 189.
— Turner 183, 188.
Beleuchtungsanlagen, von Urbanitzky 383.
Berg- und Hüttenkalender 386.
Beryllium, Liebmann 270, 317.
Bildung, wissenschaftliche u. technische, Ostwald 3.
Bisulfid, Andreoli 376.
Blattgold, Swan 319.
Blei, Feit 317.
— Ganelin u. Block 318.
— Huntington & Heberlein 317, 318.
— Mohr 318.
— Rösel 297, 317.
— Weinhart 130.
Bleiakkumulator, Theorie 189.
Bleicarbonat, Steinhart u. Vogel 346.
Bleichen 376.
— von Stroh, Pond 376.
Bleichromat, Luckow 341.
Bleischwammplatte, Kapacität einer, Liebenow 196.
Bleisuperoxyd, Luckow 326.
Bleiweiss, Luckow 338, 340.
— Woltereck 342, 346.
Brechungsexponenten, Koch 98.
Bromoform, Schering 363.
Brückenkombination, Nernst 29.
Bürsten, Hartly 323.
Cadmium, Heidenreich, Smith und Wallace 129.
— u. Zink, Trennung, Waller 132.
Caesiumchlorid, Leitfähigkeit von, Boltwood 37.
Calcium, Hartenstein 346.
Calciumcarbid, Acetylene, Illuminating Com. 332.
— — Light, Heat u. Power Company 332.
— Allgemeine Carbid- und Acetylen-Gesellschaft 328.
— Blum 327, 346.
— Calciumcarbid- u. Acetylengas-Verein 334.
— Calcium-Carbide Com. 333.
— Collberg, Serret u. Amigo 327.
— Deutsche Carbid- u. Acetylen-Gesellschaft 328.
— Deutscher Verein für Acetylen und Calciumcarbid 335.
— Eldridge, Clark u. Wambaugh 327.
— Elektrochemische Werke Rheinfelden 328.
— Frank 333.
— Haviland, Holloway, Collier u. Murch 346.
— Heath 327.
— Jorea 332.
— Jacobsen 327.
— De Lavals Elektrika Smält Ungen 332.
— Liebetanz 385.
— Morchead 345.
— Panactovic 385.
— Schweizer, Calciumcarbidfabrik 329.
— Société Geneovise d'Electricité et des Produites Chimiques 329.
— Whitney 345.
Calciumcarbidfabrikation, Ludwig 385.
— Pelissier 385.
Carbide 327.
— Bullier 347.
— Cowles 245.
— Kenevel 346.
— de Sale 347.
Carbonatüberzug, Lismann 323.
Carborundum 336.
Carnallit, Meyerhoffer 346.
Chemie, organische, Elbs 5.

Chemie, technische, Fischer 384.
Chemikerkalender, Biedermann 386.
Chinolin, Ahrens 361.
Chlor 342.
Chlorationsverfahren, Brown 317.
Chlorhydrats, Dissociation des, Jakowkin 36.
Chlorkalk, Chemische Fabrik Elektron 347.
Chloroform, Schering 363.
Chrom, Aschermann 299, 317.
— Street 318.
Chromrhodanüre, Dissociation der, Speransky 43.
Chromsilicid, de Chalmot 336.
Clarkelement, Callendar u. Bornes 70.
— Jaeger 66.
— Kahle 71.
— Klemenčič 72.
— Wulf 71.
Clausius-Mossottische Formel, Millikan 96.
Cyan, Mehner 338.
Cyanide, Crowther, Rossiter, Alright u. Hood 345.
— Finlay 346.
— Kastner 345, 346.
— Kellner 345.
— Lewis u. Gripps 347.
Cyanverbindungen, Caro 346.
— Caro u. Frank 346.

Dampfkessel, Eberle 235.
Depolarisation Abegg 79.
— Klein 78.
— -Geschwindigkeit, Abegg 109.
Desinfektionsflüssigkeit, Hermite, Paterson u. Cooper 377.
Desinfektionsmittel, Crawford 377.
— Hargreaves u. Armstrong 377.
Desinfiziren 376.
Diamantbildung, Borchers 265.
— Majorana 266.
— Maumené 266.
— Moissan 265, 266.
— Moyat 265.
Diaphragmen 381.
— Baker 381.
— Darling 381.
— Kellner 381.
Diaphragma, Marshal 381.
— Spilker 342, 345.
Dielektricität, Theorie der, Silberstein 95.
Dielektricitätskonstanten, Abegg 96, 109.
— Drude 100.
— Koch 98.
— Smale 98.
— gefrorener Elektrolyten, Dewar und Fleming 108, 110.
— von Eis und Alkohol, Dewar und Fleming 108, 110.
Dielektrische Leitfähigkeit 95.
Dielektrisches Verhalten flüssiger Mischungen, Philip 97.
Dimethylpyrazin, Ahrens u. Meissner 362.
Dipiperidyl, Ahrens 362.
Dissociation 26.
— Carrara 48.
— des Chlorhydrats, Jakowkin 36.
— der Chromrhodanüre, Speransky 43.
— des Methylalkohols, Carrara 44.
— des Wassers in Methylalkohol, Carrara 44.
— hydrolytische, Ley 37.
— von Jodkalium in Alkohol, Jones u. King 54.
Dissociationskoeffizienten, Milner 35.
Dissociationstheorie, Arrhenius 5.
— Tschagowetz 74.
Dissociationswärme einiger Stickstoffsäuren, Baur 41.
Dissociirende Kraft, Dutoit u. Aston 55.
Drahtwalzwerk, Westhoff 244.
Druckplatten, Rieder 319, 323.
Dynamomaschinen, Uhland 383.

Edelmetalle, Bowick 318.
— Extraktion, Hitchcock 243.
— Konemann 316.
— Rhodes 316.
— Vivian 318.
— Westmann 316.
— Zerener 318.
Eis, Dielektricitätskonstante, Dewar u. Fleming 108, 110.
Eisen, Hadfield 317.
— Houllevigne 300.
— Placet 318.

Eisen, Westmann 317.
— Woltereck 317.
— Trennung von Nickel und Kobalt, Ducru 133.
Eisencarbid, Moissan 335.
Eisenhüttentechnik, Beckert 386.
Elastische Körper, Krüger 323.
Electrical-Directory, Alabaster 386.
Elektricität, Albrecht 383.
— Grätz 383.
— Himstedt 383.
— Thomson 383.
— Wallentin 383.
— aus Kohle 152.
— aus Kohle, Fodor 385.
Elektricitätswirkungen auf Quecksilber, mechanische, Luggin 8.
Elektricitätszähler, Danneel 132.
Electric Smelting, Borchers 385.
— — Millan 385.
Elektrische Energie 58.
— Konvektion, Picton u. Linder 56.
— Ströme, Cohn 4, 383.
Elektroanalyse 124.
— Classen 4.
— Engels 132.
— Evans 126.
— Neumann 4, 124, 385.
— Tarulli 130.
Elektrochemie, Löb 4, 385.
Elektrochemische Uebungsaufgaben, Oettel 385.
Elektrochemisches Aequivalent des Kohlenstoffs, Coehn 87.
Elektroden 378.
— Boucher 381.
— Deuther 381, 382.
— Dronier 380.
— Heil 382.
— Hertel 382.
— Kellner 378.
— Le Royer, Bonna u. van Berchem 379, 382.
— Secritan 382.
— Silberstein 382.
— Stephany 379.
— Woolf 380.
— für Elemente, Headland 228.
— platinirte, Kohlrausch 27.
Elektrodenhaken, Bossard 323.
Elektrolyse 76.
— Bell & Sohn 346, 347.
— Kellner 345, 346.
— Le Sueur 381.
— Poore 322, 382.
— Weide 7.
— Analyse durch, Classen 385.
— von Gemischen, Schrader 92.
— des Platinchlorids, Kohlrausch 89.
Elektrolisirapparat, Brunnel 346.
— Rhodin 343, 347.
Elektrolyten, Richarz u. Ziegler 31.
— u. Amalgame, Ogg 131.
— Dielektricitätskonstanten gefrorener, Dewar u. Fleming 108, 110.
Elektrolytische Zelle, Wirkungsgrad, Hurter u. Zahorsky 92.
Elektromagnetische Aufbereitung 235.
— — Bromilow 235.
— — Edison 235.
Elektrometer, Amagad 14.
— als Indikator, Böttger 118.
Elektromotorische Gegenkraft des Aluminium-Lichbogen, v. Lang 81.
— Kraft in Flammen, Fuge 75.
Elektrosynthese, Berthelot 358.
— Hemptinne 114.
— Losanitsch u. Jovitschitsch 113.
— Mixter 115.
Elektrotechnik, Erhard 383.
— Feussner 386.
— Strecker 385.
Elektrothermische Apparate u. Verfahren 244.
Elemente 141.
— Anderson 189.
— Atkinson u. Treharne 189.
— Badt 145, 189.
— Bell 189.
— Brewer 145, 189.
— Buff 146.
— v. Burgwall-Ofenschüssel 188, 189.
— Burnet 145, 189.
— Burnham-Gethins Company 151.
— Clark 189.
— Dannert 189.
— Dickerson 189.
— Doe 189.

Elemente, Dowsing 189.
— Essik 189.
— Falle 151.
— Farley 189.
— Fuchs 146, 188.
— Gordon 189.
— Gravity Cell 151.
— Hawes 145.
— Headland 189.
— Heil 189.
— Heurtey u. Germain 141, 189.
— Horton 145.
— James 189.
— Keenan 146.
— Kirkpatrik 189.
— Kitsee 189.
— Laura 189.
— Legler 145.
— Liebig 146.
— Mathieu 189.
— Mayers 145, 188, 189.
— Moffat 189.
— Morison 188, 189.
— Pauling 147, 150.
— Peters 385.
— Ponci 146.
— Rammelsberg 146.
— Reagan 189.
— Rowbotham 189.
— Schmidt 189.
— Schönmehl 189.
— Stephenson 189.
— Sully 189.
— Sutton u. Steele 189.
— Weber 153.
— Willms 189.
— Elektroden für, Headland 228.
Energie, Aenderung, Bugarszky 60.
— Quellen elektrischer 232.
Erdalkalihydroxyden, Pataky 346.
Erdalkalimetalle 269.
Erdmetalle 270.
Erhitzer, Davies 264.
— Johnson 263.
— Whittingham 263.
Erze, Brown 317.
— Ketchum 319.
— Soden 317.
— sulfidische, Mohr 316.
Erzscheider, Ball u. Norton 238.
Erzschmelzen, Burton 257, 263.
Estersalze, v. Miller 349.
Extraktion von Edelmetallen, Hitchcock 243.

Fachlitteratur 383.
Faserstoffe, Pond 376, 377.
Fernschnellbahnen, Schiemann 383.
Ferrocyanide, Conroy, Hurter u. Brock 346.
Ferromangan, Schwarz u. Weishut 317.
Ferronatrium, Tucker u. Hughes 318.
Feste Körper, Leitvermögen, Fritsch 55.
Fettsäuren, Rohland 348.
Flammen, elektromotorische Kraft in, Fuge 75.
Fluoride, Mills 346.
Formaldehyd, Losanitsch u. Jovitschitsch 113, 358.
Formamid, Losanitsch und Jovitschitsch 358.
Formeln, Biscan 384.
Formen, Nussbaum 319.
— Rauscher 322.
Formiren, Guelzow 225, 231.
— Handcock und Dykes 225, 231.
— Harris und Holland 225, 231, 322.
— Lucas 224.
— Walter 225.
Four electrique, Moissan 385.
Formylchlorid, Losanitsch u. Jovitschitsch 114.

Galvanometer, Amagad 14.
Galvanometrische Titrirmethode, Salomon 118.
Galvanoplastik 319.
Galvanoplattirapparat, Marks 323.
Galvanostegie 319.
— Heathfield und Rawson 322, 323.
— Lechler 322.
— Politzer 323.
— Synder 322, 323.
Gase, Bonna, Royer und van Berchem 337, 346, 347.
— van der Sleen und Schneller 346.
— elektrische Leitung verdünnter, Wiedemann und Schmidt 119.

Gaselement, Atkinson 185.
— Borchers 172.
— De Rufz de Lavison 186, 188.
— Warren 186.
Gefässe, säurefeste, Marx 382.
Gefrierpunkt von Wasser in Ameisensäure, Nowak 54.
Gerberei, Worms 374, 376.
Gerbstoffbrühen, Cerych 376.
Gerbstoffe, Diehl 376.
Giessformen, Pittsburgh Reduktion Company 244.
Giessmaschine, King 222.
Glätte, Salom 326, 346.
Gleichgewicht, chemisches, Nernst 58, 131.
Gold 281.
— Andreoli 285, 317.
— Buce-Frasser 318.
— Balbach 282, 316.
— Burfeind 316.
— Cassel 316.
— Claus 318.
— Cowper-Coles 285.
— Deeble 316, 318.
— Dupree 283, 317.
— Frosch 317.
— Göpner und Diehl 316, 318.
— Haycraft 316.
— Hinman 316.
— Hirsching 316.
— James 285, 316, 317, 318.
— Longridge und Holloway 317, 318.
— Richards und Röpper 284.
— Sharwood 286.
— Siemens 284.
— Streatfield 283.
— Torres 318.
— Webb 286, 316, 318.
— Wohlwill 318.
— Silberscheidung, Möbius 282.
Goldindustrie, Ahrens 386.
Graphit, Bergmann 267.
Gravity Cell 151.
Gülcher-Akkumulatoren, Peukert 200.

Haustelegraphie, Jenisch 383.
Hitzdrahtmessgeräth, Brod 382.
Hochspannungsakkumulatoren, Zehnder 209.
Hüttenkunde, allgemeine, Dürre 381.
Hydride 323.
Hydrolytische Dissociation, Ley 37.
Hydrorotarnin, Wolfenstein und Bandow 376.
Hypothese, Hargreaves 7.

Indikator, Elektrometer als, Böttger 118.
Ingenieurkalender, Beckert und Pohlhausen 386.
Ionen, Petersen, Werner und Miolati 38.
— von Stachelberger 33.
Ionenreaktionen, Küster 5.
Ionenwanderung, Nernst 9.
Ionenzustand, Gregor 32.
Ionisirende Kraft von Lösungsmitteln, Whetham 53.

Jahrbuch, Meyer 385.
— Nernst und Borchers 386.
Jahresbericht, Fischer 386.
Jodkalium, Jones und King 54.
Jodoform, Elbs und Herz 364.
— Foerster und Mewes 364.
— Schering 363.

Kadmium, Aequivalent des 87.
— Atomgewicht, Hardin 88.
— Ueberführungszahlen, Gordon 56.
Kaliumchlorat, Hurter 316.
— Tommasi 90.
Kaliumnitrat, Leitfähigkeit von, Kramers 35.
Kaliumpercarbonat, Conctum u. v. Hansen 376.
— Hansen 93.
Kalomelelektrode, Richards 67.
Kapazität einer Bleischwammplatte, Liebenow 196.
Kapillarelektrometer, Behn 24.
Kapillaritätserscheinungen, Luggin 5.
— Nernst 7.
Kathoden, Electrometallurgical etc. 380.
— Street 380, 382.
Kathodenstrahlen, Veränderung von Salzen durch, Abegg 117.
Kobalt und Nickel, Trennung vom Eisen, Ducru 132.
Körperberechnung, Schultz 384.

Kohle, Brion 119.
— Elektricität aus 152.
— Elektricität aus, Fodor 385.
— Lessing 382.
— Vogel 374.
Kohlenanoden, Bell 379.
Kohlenelement, Archereau 156.
— Case 153, 157.
— Jaques 155, 188.
— Liebenow 158.
— Short 154, 189.
— Strasser 158.
Kohlenmonosulfid, Losanitsch und Jovitschitsch 358.
Kohlenoxydsulfid, Losanitsch und Jovitschitsch 358.
Kohlenstäbe, Connor 380, 382.
Kohlenstoff 265.
— Coehn 267.
— elektrochem. Aequivalent des, Coehn 87.
Konstitution, chemische, Drude 100.
Konstitutionsbestimmung, Drude 100.
Konvektion, elektrische, Picton u. Linder 56.
Konzentrationsverschiebungen, Kohlrausch 32.
Kosten der Krafterzeugung, Eberle 235.
Kunstverglasung, Ewen 319.
— Winslow 319.
Kupfer 275.
— Baron 318.
— Fletcher 275, 316.
— Förster und Seidel 275.
— Hollard 135.
— de Mayol de Lupe 317.
— Noad und Agate 275, 318.
— Sinding-Larsen 275, 317.
— Thomas 318.
— Ulke 276.
— -Carbonat, Luckow 341.
— -Fällung, Wylie und Grant 323.
— -Oxyd, Luckow 326.
— -Phosphat, Luckow 341.
— -Silicid, de Chalmot und Vigouroux 336.
— -Sulfat, Ullmann 93.
— -Sulfatlösungen, Förster u. Seidel 18.
— -Sulfide, Crooke 316.
Kupfer-Ueberzüge, Burnie und Longher 323.
— -Voltameter, Förster 19.

Laugencirkulation, Elmore 310, 318.
Legirungen, Bull 318.
— Fullerton und King-Church 318.
— Hulin 316.
— Parnacott 318.
— Rösel 317.
Leitfähigkeit 26.
— Archibald 33.
— Cady 51.
— Carrara und Rossi 43.
— Dissehorst 35.
— Hohlborn 35.
— Kohlrausch 35.
— v. Laszczynsky und v. Gorski 45.
— Lussana 34.
— Richards und Trowbridge 29.
— Schall 44.
— Walker und Hambly 48.
— Dielektrische 95.
— einiger Alaune, Jones und Mackay 39.
— und magnetisches Feld, Neesen, Melani 39.
— von Kaliumnitrat, Kramers 35.
— von Rubidium- und Caesiumchlorid, Boltwood 37.
— von Salpetersäure, Veley und Manley 40.
— von Wasser in Ameisensäure, Nowak 54.
— -Messungen von Trichloressigsäure, Revals 45.
Leitung verdünnter Gase, Wiedemann und Schmidt 119.
Leitungen, Uhland 383.
Leitungsdrähte und Kabel, Wietz 383.
Leitvermögen fester Körper, Fritsch 55.
Lichtbogenerhitzung 251.
Lösungen, Hulin 345, 346.
— Nernst 81.
— wässerige, Gregor 32.
— wässerige, Nernst 5.
Lösungsgleichgewicht zwischen Amalgamen und Elektrolyten, Ogg 131.
Lösungsmittel, ionisirende Kraft, Whetham 53.

Löthen, Payne und Diven 244, 263.
Lothschmelztopf, Am. Elektric Heating Co. 250.

Maassanalyse, Winkler 384.
Magnesium, Aluminium- u. Magnesiumfabrik 269.
Magnetisches Feld und Leitfähigkeit, Neesen, Melani 30.
Magnetismus, Himstedt 383.
— Thompson 383.
— Wallentin 383.
Mangan, Engels 130.
Masseplatten, Boese 226.
— Celestre 226.
— Marckwald 226, 231.
Mechanische Elektricitätswirkungen auf Quecksilber, Luggin 8.
Mennige, Salom 326, 346.
Messinstrumente, Biscan 384.
Metalle 268.
— Aschermann 317, 318.
— Trennung von, Danneel 132.
— Dumoulin 219.
— Elmore 316.
— Frölich 318.
— Goldschmidt 315.
— Grillo 317.
— Inglis 314, 317.
— Jordis 322.
— Widerstand der, Liebenow 121.
— Marino 318.
— Maus 316.
— Mond 312, 317.
— Richards 313.
— Schwabe 316.
— Smith und Deakin 316.
— Stratfield 319.
— Thurm 309.
— Vautin 318.
— Wallace und Castell Evans 318.
— Walter 315.
— Wolmann 131.
Metallbearbeitung 319.
Metallcarbide, Cowles 346.
— Roberts 346.
Metallgiesserei, Wüst 384.
Metalllegirungen, Goldschmidt 316.
— Marcus 319.
Metalloide 264.
Metalllüster, Allfeld 323.
Metallmembranen, Polarisation, Nernst und Scott 78.
Metallniederschläge, Elecktra 322, 323.
Metallscheidung, Edwards 318.
Metallsulfide, Mourlot 308.
Metallüberzüge, Alexander 323.
— Ash und Weldon 320.
— Bossard 323.
— Conchar 323.
— Davies und Thomas 323.
— Höpfner 323.
— Honhorst und Lloyd 323.
— Langhans 323.
— Preschlin 323.
— The improved glow lamp syndicate 323.
— Wirth 321.
Methenverbindungen, Guinchant 42.
Methoden 13.
Methylalkohol, Dissociation des, Carrara 44.
Methylglycidsäure, Pisarjevsky 354
Milch, Philipp 375.
Mineral-Industrie, Rothwell 386.
Mischungen, dielektrisches Verhalten flüssiger, Philip 97.
Molybdän, Balta 299.
— Borchers 300.
Muffelofen, Hadaway 249, 263.
— Timme 249, 263.

Natrium, Aluminium-Industrie Akt.-Ges. Neuhausen 268.
— Castner 268.
— Einwirkung der Salzsäure auf, Dorn und Völlmer 84.
Nicht-Bleiakkumulator 228.
Nickel 300.
— Allgemeine elektrometallurgische Ges. 308.
— Balbach 306.
— Borchers 305.
— Canning 318.
— Förster 306.
— Hybinette 316.
— Hybinette und Ledoux 305.
— Manhes 316.
— Schuckert 308.

Nickel, Thompson 317.
— Ulke 302, 307.
— und Kobalt vom Eisen, Trennung, Ducru 132.
Nitriten, Knop 346.
Normalelement, Jahn 71.
— Moore und Carpenter 73.
Notes et Formules, Barre et Vigreux 384.
Notizkalender 386.

Ofen, Acetylene Illuminating Co. 264.
— Bertolus 262, 264.
— Besso 251, 263.
— Bonna und Lockeyer 254.
— Borchers 255, 385.
— Bullier 264.
— Burton 263.
— Carborundum Company 250.
— de Chalmot 263.
— Chavarrio-Contardo 259, 263.
— Colberg, Serret und Amigo 264.
— Collier 251, 264.
— Cowles 245, 254, 263, 264.
— Cowles Electric Smelting & Aluminium Company 250.
— Denther 263.
— Eldridge, Wright und Clark 255, 263.
— Fraley und Paulson 263.
— Hadaway 249.
— Hartenstein 245.
— Haviland 251, 264.
— Heath 253, 263.
— Hewes 254, 263.
— Holloway 251, 264.
— Horry 260.
— Joyce und Denther 263, 264.
— Kenevel 245.
— Küster und Dolezalek 254.
— de Laval 263.
— Leliévre 259.
— Lori 251, 263.
— Maxim 246.
— Morehead 255.
— Muk 263.
— Murch 251, 264.
— Pandaleoni 251, 263.
— Patin 263.
— Patten 247, 248, 258, 259, 263.
— Pictet 259.
Ofen, Pignotti 251, 263.
— Price 258, 263, 264.
— Puteaux 259.
— Regnoli 251, 263.
— Roberts 261.
— Siemens & Halske 256, 257, 264.
— Strong 255, 263.
— Timme 249, 263.
— Whitney 255.
Organische Substanzen, Berthelot 116.
— Verbindungen 347.
— — Elbs 347.
— — Gourwitsch 347.
— — Kellner 376.
— — Kolbe 347.
— — Petersen 348.
Oxydation des Schwefelnatriums, Scheurer-Kestner 91.
— von Stickstoff, Lepel 112.
— von Stickstoff, Rayleigh 112.
Ozon 264.
— Andersson & Dittrich 267.
— Andreoli 264, 267.
— Dittrich 267.
— The Electric Rectifying and Refining Co. 267.
— Verley 267.
— Yarnold 267.

Percarbonate, Constam und von Hansen 345, 346, 347, 354.
Pflanzen, Wachsthum der 375.
Phosphate, de Chalmot 338.
Phosphor 264.
— Billaudot 265, 267.
— Borchers 265.
— Frank 265.
— Hilbert 265.
— Jacobsen 265.
— Joudrain 265.
Phosphorbestimmung durch Sterelektrolyse, Mayencon 127.
Phosphorsäure, de Chalmot 338.
Phosphorkupfer, Seyboth 346.
Physik, Heussi 383.
— Weinert 383.
Physikalisches Praktikum, Wiedemann 383.
Piperidin, Ahrens und Pincussohn 361.

Planté-Akkumulatoren, Schoop 386.
Platinchlorid, Elektrolyse, Kohlrausch 89.
Platinirte Elektroden, Kohlrausch 27.
Plattiren, Wachwitz 322.
Polarisation 76.
— Haschеck 80.
— Nernst und Scott 78.
— Oberbeck 77.
— Streintz 77.
Polarisationkapazitäten, Gordon 76.
Polymerisation, Dutoit und Aston 55.
Porzellangefässe, Helmolt 322.
Prägstempel, Rieder 319.
Produites Chimiques 329.
Pyridin, Ahrens 361.
— Ahrens und Pincussohn 361.
— Merck 376.

Quadrantenelektrometer, Dolezalek 14.
Quecksilber, Appleyard 381.
— Atomgewicht, Hardin 88.
— mechanische Elektricitätswirkungen auf, Luggin 8.
Quellen elektrischer Energie 232.

Reaktionsprodukte, Vogel 364.
Refining, Electric Smelting and, Borchers 385.
— — — — Millan 385.
Reichs-Chemikerkalender, Hoffmann 386.
Reostatenstöpsel, Kohlrausch 17.
Reststrom, Danneel 80.
— Salomon 80.
Röhren, Cowper Coles 322.
— Elmore 320, 323.
— Wright 322.
Röntgenstrahlen, Hemptinne 116.
Rubine, Gin und Leleux 325.
— Goldschmidt 326.
Rubidiumchlorid, Leitfähigkeit von, Boltwood 37.

Salpetersäure, Leitfähigkeit von, Veley und Manley 40.
— v. Lepel 337.
— Ulsch 126.
Salze, Luckow 346.
— Veränderung durch Kathodenstrahlen, Abegg 117.
Salzsäure, Einwirkung auf Natrium, Dorn und Völlmer 84.
Säurefeste Gefässe, Marx 382.
Sauerstoff 264.
— Garuti und Pompili 267.
— Lapointe 267.
— Stedmann 267.
Schachtofen, Hartenstein 245.
Scheider, Bromilow 243.
— Hamilton 243.
— Pike 236, 243.
— Rowand 237, 243.
Schmelzgefäss, Hunt 381.
Schmiermittel, Holde 384.
Schwefel, Gross 91.
— Jacobsen 327.
Schwefelnatrium, Oxydation des, Scheurer-Kestner 91.
Schweissen, Breuer 264.
— Payne und Diven 244, 263.
Schweissverfahren, Kalker Werkzeugmaschinenfabrik 263.
Schwingungen, chemische Wirkung elektrischer, Hemptinne 112.
— Nernst 29.
Silber 281.
— Balbach 282.
— Atomgewicht, Hardin 88.
— Möbius 282.
— Turner 316, 317.
Silicide 336.
Silicium, de Chalmot 336.
Siliciumlegirung, de Chalmot 316.
Spiegelgalvanometer, Des Coudres 13.
Spiralelektroden, Peyrusson 379.
Staatsexamen 3.
Sterelektrolyse, Phosphorbestimmung, Mayencon 127.
Sterilisiren, Jones 377.
— Repiu 377.
Sterilisirapparate, Hellberger und Müller 250.
Stickstoff, Oxydation von, Lepel 112.
— — — Rayleigh 112.
Stickstoffsäuren, Affinitätsgrössen und Dissociationswärmen einiger, Baur 41.
Stickstoffverbindungen, Nithack 323, 346.
Stroh, Bleichen von, Pond 376.
Stromerzeugung, Nernst 58.

Strommesser, Wright 382.
Strontium, Guntz und Férée 269.
Strontiumamalgam, Guntz und Férée 91.
Substanzen, organische, Berthelot 116.
Synthese, siehe Elektrosynthese.

Tabellen, Biscan 384.
Technische Chemie, Fischer 384.
Telephon, Analyse mit, Erdmann 128.
Temperaturkoeffizient, Richards 67.
Theilstriche, Martens 16.
Tetraoxyazobenzol, Heilpern 362.
Thallium, Förster 91, 297.
Theorien 5.
— der Dielektricität, Silberstein 95.
Thermoelemente 232.
Thermoelektricität, Asher 232.
Thermoketten, elektrolytische, Duane 64.
Thermosäulen, Dowsing 232.
Thioformaldehyd, Losanitsch und Jovitschitsch 358.
Thonerde, Fronstein und Mai 346.
Titrirmethode, galvanometrische, Salomon 118.
Torfkohlen, Jebsen 267, 347, 376.
Trennung von Metallen, Danneel 132.
— von Nickel und Kobalt vom Eisen, Ducru 132.
Trichloressigsäure, Leitfähigkeit von, Revals 45.
Trichloressigsäuretrichlormethylester, Elbs und Kratz 353.
Trockenelemente 152.

Ueberführungszahlen des Cadmium, Gordon 56.
Ueberschwefelsäure, Richarz 83.
Unterricht 3.

Vanadium, Balta 300.
— Borchers 300.
Vanillin, v. Heyden Nachf. 363, 376.
Verbindungen, anorganische 323, 347.
Verfahren, elektrothermische 244.
Veröffentlichungen 383.
Verwandtschaftslehre, Ostwald 4.
Voltaeffekt, Gore 75.
Vorlesungsversuche 7.
— Küster 10.

Wachsthum der Pflanzen 375.
Wagegalvanometer, Schmidt 15.
Wasser in Ameisensäure, Nowak 54.
— Dissociation in Methylalkohol, Carrara 44.
— Zersetzng, Tommasi 82.
Wasserbad, Gohon 250.
Wasserdichte Stoffe, Water Proofing Co. 376.
Wasserdicht machen, Electro-Waterproofing & Dye Fixing Com. 327.
Wasserkraft 233.
Wasserrad, Cazin 386.
Wasserstoff, Garuti und Pompili 267.
— Schimming 267.
Wechselstrom, Graetz 211.
— Rowland 26.
— Akkumulatoren-Ladung mit, Trowbridge 210.
— -Technik, Rühlmann 383.
Widerstand, Bosi 57.
— Federico 15.
— Haagn 73.
— Malmstrom 30.
— Nernst und Haagn 197.
— Stroud und Henderson 30.
— der Metalle, Liebenow 121.
— von Wismuth, Dewar und Fleming 120.
Widerstandserhitzung 244.
Widerstandsbestimmung, Kohlrausch 27.
Widerstandskästen, Burstall 16.
Wirksamkeit, elektromotorische, Nernst 131.
Wirkungsgrad elektrolytischer Zellen, Hurter und Zahorski 92.
Wismuth, Zahorski 297.
— Widerstand von, Dewar und Fleming 120.

Zahlenbuch, Cario 384.
Zersetzung des Wassers, Tommasi 82.
Zeugdruckwalzen, Wyle und Grant 320.
Ziegelfabrikation, Dümmler 384.
Zink 286.
— Biewend 317.
— Brewer 316, 318.
— Burghardt und Rigg 316, 317.
— Dieffenbach 286, 318.
— Emmens 317, 318.

Zink, Frank 286, 317.
— Hasse 293.
— Höpfner 289, 316, 317, 318.
— Hurter 287.
— Ketchum 287.
— Rawson 317.
— Rösel 292.
— Schneider 317.
— Schuckert 292.
— Siemens & Halske 288, 317.
— Sulphide Corporation 291.
— Turner 318.
— United Alkali Company 287.
— Aequivalent des 87.
Zink-Bleisuperoxydakkumulatoren, Pitt 230.
Zinkelektrode, Barker 317.
Zink und Kobalt, Trennung, Waller 132.
Zinnerze, Claus 296.
Zinnoxyd, Hampe und Schnabel 346.
— von der Linde 317, 318.
— Luckow 326.
Zuckersaft, Ranson 376.
Zuckersaftreinigung, Schollmeyer und Huber 374.
Zusammenstellung, statistische, Metallgesellschaft 384.